



Université de Lille 1 - SCIENCES ET TECHNOLOGIES

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Unité de recherche : Laboratoire de Physique des Lasers, Atomes et Molécules

THESE

présentée et soutenue publiquement par

Elias M. NEEMAN

le 1^{er} Décembre 2016

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Lille 1

Spécialité : Optique et Lasers, Physico-Chimie, Atmosphère

**Étude spectroscopique de terpènes d'intérêt
atmosphérique, de leurs produits d'oxydation
et des hydrates associés.**

Jury

M. P. ASSELIN	Chargé de Recherche CNRS, HDR, UPMC	Rapporteur
M. P. DRÉAN	Maitre de conférence, Université de Lille 1	Examinateur
Mme T. HUET	Professeur, Université de Lille 1	Directrice de thèse
Mme I. KLEINER	Directrice de Recherche CNRS, Université Paris 12	Rapporteur
M. D. PETITPREZ	Professeur, Université de Lille 1	Président du jury
M. O. PIRALI	Chargé de Recherche CNRS, Université Paris 11	Examinateur

Résumé

La spectroscopie à impulsions microondes à transformée de Fourier couplée à un jet moléculaire, une fois combinée aux calculs de chimie quantique, sont des outils performants pour étudier la structure moléculaire et le paysage conformationnel des molécules en phase gazeuse, isolées ou en petits agrégats.

Nous avons étudié des molécules d'intérêt atmosphérique, connues comme étant des précurseurs d'aérosols, à savoir des monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), leurs produits d'oxydation et leurs hydrates.

Pour le camphène, le β -pinène et l' α -pinène, trois bicycles, nous avons enregistré et analysé leur spectre de rotation pure, ainsi que ceux de leurs isotopologues ^{13}C . Nous avons ensuite déterminé leur structure moléculaire en phase gazeuse, avec l'appui de calculs *ab initio* et DFT.

Nous avons ensuite caractérisé le paysage conformationnel et le spectre de rotation pure de deux monoterpènes oxygénés, la nopinone ($C_9H_{14}O$) et le fenchol ($C_{10}H_{18}O$). Nous avons montré que la structure de la nopinone, un produit d'oxydation du β -pinène, garde une géométrie très proche de celle de ce dernier. Pour le fenchol, les conformères les plus stables des deux stéréoisomères endo- et exo- ont été mis en évidence et caractérisés.

La deuxième partie de la thèse a été consacrée à l'étude d'hydrates de la nopinone et du fenchol. Grâce à une instrumentation au meilleur état de l'art, nous avons pu mettre en évidence les premières étapes de la microsolvatation de ces molécules. Nous avons observé et caractérisé les mono-, di- et trihydrates les plus stables, avec l'appui de calculs de chimie quantique. Les sites d'hydratation diffèrent selon la fonction (cétone ou alcool) de la molécule.

Mots clés : terpènes-oxydation, hydratation, analyse conformationnelle, spectroscopie moléculaire, méthode *ab initio*, fonctionnelles densités, structure moléculaire, aérosol atmosphérique-composition-précurseurs.

Abstract

The synergic combination of Fourier transform microwave spectroscopy coupled with a supersonic jet and quantum chemical calculations allows us to study the molecular structure and the conformational landscape of molecules in the gas phase, isolated or in small aggregates.

In the present work, we have applied this approach to analyze the structure of molecules of atmospheric interest, i.e. monoterpenes ($C_{10}H_{16}$), which are known to be precursors of atmospheric aerosols. Likewise, we have studied their oxidation products as well as their hydrates.

The pure rotational spectrum of three bicycles, camphene, β -pinene and α -pinene have been recorded, including all their ^{13}C isotopologues and analyzed. Then, we have determined their gas phase molecular structure, with the support of *ab initio* and DFT calculations.

In like manner, we have characterized the conformational landscape and the rotational spectra of two oxygenated monoterpenes : nopinone ($C_9H_{14}O$) and fenchol ($C_{10}H_{18}O$). We have demonstrated that the geometrical structure of nopinone, an oxidation product of β -pinene, is not altered. For fenchol, the most stable conformers of the two stereoisomers endo- and exo- were identified and characterized.

The second part of the Thesis has been dedicated to the study of hydrates of nopinone and fenchol. As a result of the upgrade of the instrumentation, using our state-of-the-art spectrometer, we were able to exhibit the first steps of the microsolvation of these molecules. Based on theoretical calculations, we have characterized the most stable mono-, di- and tri-hydrates. We have also observed that the hydration sites depend on the functional groups of the molecule.

Keywords : terpenes-oxidation, hydration, conformational analysis, molecular spectroscopy, *ab initio* method, density functional, molecular structure, atmospheric aerosol.

Remerciements

Je voudrais remercier toutes les personnes qui m'ont soutenu pour réaliser ce travail, parce que sans elles je n'aurais jamais acquis ces expériences et connaissances qui vont m'accompagner toute ma vie.

Je tiens tout d'abord à remercier ma directrice de thèse Thérèse Huet, professeur à l'Université de Lille 1, qui m'a accordé l'opportunité d'effectuer cet intéressant projet de thèse. Elle a consacré du temps à m'aider et à me donner de précieux conseils au cours de ces dernières années. C'était un grand plaisir de travailler avec elle et d'apprendre d'une telle personne extraordinaire.

Un grand merci à mes collègues qui ont aussi enrichi mes connaissances par les discussions que nous avons eues. Je remercie beaucoup Juan-Ramón Avilés Moreno avec qui j'ai travaillé et appris beaucoup au début de ma thèse, Muchas Gracias Juan! Je remercie énormément Manuel Goubet "Manu" avec qui j'ai eu des discussions très intéressantes et amusantes. Je remercie aussi Pascal Dréan pour sa bonne humeur, l'ambiance et la dynamique qu'il fait au Labo.

Je remercie Denis Petitprez pour avoir accepté d'être membre et président du jury. Je remercie très sincèrement Pierre Asselin, chargé de Recherche CNRS, HDR, à l'UPMC, et Isabelle Kleiner, directrice de Recherche CNRS, à l'Université Paris 12 pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie vivement Olivier Pirali, chargé de Recherche CNRS, à l'Université Paris 11, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Cette thèse n'aurait pu se dérouler sans le soutien financier du projet Labex CaPPA (Chemical and Physical Properties of the Atmosphere) ainsi que de l'université Lille 1.

Je tiens à remercier les membres des équipes "Spectroscopie et Applications" et "Physico-Chimie Moléculaire Théorique" avec qui j'ai eu des discussions scientifiques intéressantes et constructives.

Je remercie Celina, pour m'avoir consacré du temps, à discuter avec moi concernant les figures les moins nettes et à m'apprendre des petits secrets pour faire des belles figures en utilisant ses programmes ainsi que pour son soutien les dernières semaines de rédaction.
Muchas Gracias Celina!

Un grand merci à tous ceux qui ont participé à mes cadeaux!

Mes dernières pensées iront vers ma famille, surtout mes parents qui ont sacrifié beaucoup pour que je réalise mes rêves, ma tante et mes proches qui m'ont aidé, soutenu et encouragé au cours de la réalisation de cette thèse. Merci à ma sœur Maya qui a été présente à côté de moi et qui m'a aidé à préparer mon pot de thèse.

Enfin, Merci à vous tous!

A mon père

Table des matières

Introduction générale	1
1 Spectroscopie de rotation	5
1.1 Introduction à la spectroscopie	7
1.2 L'équation de Shrödinger des molécules	8
1.2.1 Hamiltonien d'une molécule	8
1.3 Approximation de Born-Oppenheimer	9
1.4 Rotateur semi-rigide d'une molécule polyatomique	11
1.4.1 Conditions d'Eckart	11
1.4.2 Rotateur rigide	13
1.4.3 Toupie symétrique	15
1.4.4 Toupie asymétrique	16
1.4.5 Rotateur semi-rigide	18
1.5 Oscillateur Harmonique	19
1.6 Structure hyperfine - Interaction spin-spin nucléaire	22
1.7 Méthodes de calcul de la structure moléculaire	23
1.7.1 La structure à l'équilibre (r_e)	23
1.7.2 La structure effective (r_0)	24
1.7.3 La structure de substitution (r_s)	25
1.7.4 La structure "Mass-Dependent" ($r_m^{(1)}$)	26
1.8 Intensité et profil	27
1.8.1 Intensité des raies	27
1.8.2 Élargissement naturel	27
1.8.3 Élargissement Doppler	28
1.8.4 Élargissement par collision (Lorentz)	28
1.8.5 Profil de Voigt	29

1.9	Règles de sélection	29
2	Méthodes de calcul de chimie quantique	35
2.1	Introduction aux calculs de chimie quantique	37
2.2	La méthode de Hartree-Fock	38
2.3	La théorie des perturbations Møller-Plesset (MPn)	41
2.4	Théorie de la fonctionnelle de la densité-DFT	43
2.4.1	Principe de la théorie	43
2.5	Fonctions et Bases atomiques	47
2.5.1	Fonctions de base	48
2.5.2	Base double, triple, quadruple zeta	49
2.5.3	Base de John Pople	49
2.5.4	Fonctions de polarisation	50
2.5.5	Fonctions diffuses	50
2.5.6	Bases corrélation consistant	50
2.6	Méthodologie	50
2.7	Conclusion	51
3	Le dispositif expérimental	53
3.1	Introduction	55
3.2	Le spectromètre à impulsions micro-ondes couplé à un jet supersonique	55
3.2.1	Le principe physique de base	56
3.2.1.1	La phase d'excitation	56
3.2.1.2	La phase de détection	58
3.2.2	La cavité résonnante de type Pérot-Fabry	58
3.2.3	Branche de polarisation	60
3.2.4	Branche de détection	61
3.2.5	Le jet supersonique	62
3.2.6	Signaux en phase et balayage automatique	64
3.2.7	Formation des complexes hydratés	67
3.3	Conclusion	68
4	Étude spectroscopique de monoterpènes et détermination de leur structure moléculaire.	69
4.1	Intérêt de l'étude	71
4.2	Le camphène	72
4.2.1	Calculs de chimie quantique	73
4.2.2	Résultats expérimentaux	74

4.2.3	Analyse du spectre	74
4.2.4	La structure du camphène	77
4.3	Le β -pinène	79
4.3.1	Résultats expérimentaux	80
4.3.1.1	Les isotopologues ^{13}C du β -Pinène	82
4.3.2	La structure du β -pinène	82
4.4	Le α -pinène	85
4.5	Conclusion	86
5	Étude spectroscopique de monoterpènes oxygénés et de leurs complexes hydratés	87
5.1	Intérêt de l'étude	89
5.2	La nopinone	90
5.2.1	Calculs de chimie quantique	90
5.2.2	Résultats expérimentaux	91
5.2.3	Analyse du spectre	92
5.2.4	La structure de la nopinone	93
5.3	Étude des hydrates de la nopinone	97
5.3.1	Les monohydrates : nopinone-(H_2O)	97
5.3.1.1	Calculs de chimie quantique	98
5.3.1.2	Résultats expérimentaux	99
5.3.2	Les dihydrates : nopinone-(H_2O) ₂	102
5.3.2.1	Calculs de chimie quantique	102
5.3.2.2	Résultats expérimentaux	103
5.3.3	Les trihydrates : nopinone-(H_2O) ₃	107
5.3.3.1	Calculs de chimie quantique	107
5.3.3.2	Résultats expérimentaux	108
5.4	Conclusion	111
5.5	Le fenchol	112
5.5.1	Calculs de chimie quantique	112
5.5.1.1	Endo-fenchol	112
5.5.1.2	Exo-fenchol	115
5.5.2	Résultats expérimentaux	116
5.6	Etude des hydrates du fenchol	119
5.6.1	Calculs de chimie quantique	119
5.6.2	Résultats expérimentaux	121
5.7	Conclusion et perspectives	122

Conclusion générale	125
Bibliography	129
A1 The structure and molecular parameters of camphene determined by Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations	139

Introduction générale

L'atmosphère terrestre est une enveloppe de gaz et de poussières qui entoure la Terre. Elle protège la vie sur Terre en absorbant le rayonnement solaire ultraviolet, en réchauffant la surface par la rétention de chaleur et en réduisant les écarts de température entre le jour et la nuit. Les composés organiques volatils (COV) sont des composés organiques émis sous forme gazeuse par des sources biogéniques et anthropogéniques dans l'atmosphère. Ces composés sont des précurseurs troposphériques participant à la formation des aérosols. Ils ont un grand impact sur la qualité de l'air et présentent des effets sur la santé humaine. Les COVs forment la majorité des traces gazeuses autres que le dioxyde et le monoxyde de carbone parmi lesquels on trouve les monoterpènes ($C_{10}H_{16}$). Les informations spectroscopiques sur ces monoterpènes et sur leurs produits de décomposition restent limitées, ce qui nous pousse à les étudier.

La spectroscopie, indépendamment de son intérêt propre, constitue un outil de base utilisé dans de nombreux domaines de la physique atmosphérique, la planétologie, l'astrophysique, la combustion... C'est grâce à elle qu'on peut étudier des systèmes moléculaires (les COVs par exemple) et caractériser les forces intermoléculaires qui induisent une interaction entre des espèces chimiques en particulier les liaisons hydrogène (par exemple les complexes hydratés) entre un atome d'hydrogène et un atome électronégatif comme l'oxygène, l'azote et le fluor. Elle permet aussi de remonter à de nombreuses propriétés du milieu telles que la pression, la température et la concentration. La spectroscopie microonde à transformée de Fourier est apparue à la fin des années 1970. Il faut attendre l'année 1981 pour qu'elle soit couplée à un jet supersonique. Cette technique est largement utilisée de nos jours, pour sa grande sensibilité et la meilleure résolution qu'elle accorde. De plus cette technique permet d'étudier des systèmes en phase gazeuse c'est à dire des molécules isolées ainsi que leurs complexes hydratés.

La spectroscopie microonde nous permet aussi d'étudier la conformation d'une molécule et d'identifier ses conformères les plus stables en phase gazeuse. Par ailleurs, elle permet aussi de déterminer la géométrie d'une molécule, une fois que les espèces isotopiques sont détectées. Ayant étudié les molécules isolées par spectroscopie microonde et déterminé avec une grande précision leurs paramètres moléculaires, une étude par spectroscopie infrarouge sera facilitée notamment dans la fenêtre atmosphérique pour une possible détection. Toutefois le spectre expérimental d'une molécule est constitué de l'ensemble de la différence des énergies propres solutions de l'équation de Schrödinger et des intensités de raie. La résolution directe de l'équation de Schrödinger est très difficile, pour cela on va utiliser une méthode indirecte qui est basée sur diverses approximations qui ont pour but de simplifier le Hamiltonien moléculaire et de pouvoir résoudre analytiquement ou numériquement l'équation de Schrödinger associée.

Enfin l'augmentation des performances de technologies informatiques qui sont intro-

duites en science ont permis de résoudre beaucoup de problèmes. En particulier les calculs de chimie quantique sont aujourd'hui de haute qualité. Ils permettent de faciliter l'analyse du spectre expérimental et constituent avec la spectroscopie microonde des outils nécessaires pour étudier les molécules en phase gazeuse.

Dans ce travail de thèse je présente une étude spectroscopique de molécules d'intérêt atmosphérique, les monoterpènes, et de leurs produits d'oxydation ainsi que leurs complexes hydratés. Le manuscrit comporte cinq chapitres :

Dans le chapitre 1 je présente l'approche théorique de la spectroscopie de rotation, avec les Hamiltoniens utilisés, les approximations faites, les règles de sélection, le profil et l'intensité d'une raie, la structure hyperfine et finalement les méthodes de détermination de la structure moléculaire.

Le chapitre 2 a pour but de présenter quelques notions de base sur les calculs de chimie quantique utilisés dans cette thèse, notamment les calculs *ab initio* et les méthodes DFT ainsi que les bases des calculs utilisées pour optimiser la structure moléculaire à l'équilibre et avoir des données nécessaires pour démarrer les expériences.

Au chapitre 3 je présenterai le spectromètre BioSimo, un spectromètre à impulsion microonde à transformée de Fourier utilisé pour réaliser les expériences ainsi que la ligne de formation de complexes construite dans le cadre de l'étude des complexes hydratés.

Le chapitre 4 est consacré à l'étude de trois monoterpènes, le camphène, le β -pinène et l' α -pinène d'intérêt atmosphérique dans le but de déterminer leurs géométries et les paramètres moléculaires.

Le chapitre 5 décrit l'étude spectroscopique de monoterpènes oxygénés et de leurs complexes hydratés. Dans ce chapitre nous présentons l'étude de la nopinone et de ses hydrates et des résultats préliminaires sur le fenchol.

Chapitre 1

Spectroscopie de rotation

1.1 Introduction à la spectroscopie

La spectroscopie moléculaire est l'étude expérimentale de l'interaction entre le rayonnement électromagnétique et la matière. Elle s'effectue à l'aide d'un spectromètre, il permet d'obtenir un *spectre* qui est une trace de la réponse de la matière à une onde électromagnétique.

La figure 1.1 présente le spectre électromagnétique de la lumière. En partant des courtes longueurs d'onde, dans le domaine proche UV-visible les quanta $h\nu$ correspondent aux sauts d'énergie électronique de la molécule. L'unité usuelle de cette région est le nm. Le spectre visible s'étend de 400 nm (violet) à 800 nm (rouge) environ. On trouve ensuite le proche IR, puis la région de 3 μm à environ à 30 μm , dans laquelle les quanta correspondent aux sauts d'énergies de vibration. Les longueurs d'onde allant du cm au mm dont la fréquence varie du GHz à des valeurs de l'ordre du THz correspondent aux énergies de rotation. Enfin, le domaine de la RMN dont les ondes radio-fréquences sont habituellement caractérisées par leur fréquence en MHz, correspondent aux échanges d'énergie magnétique d'interaction des noyaux placés dans un champ magnétique intense.

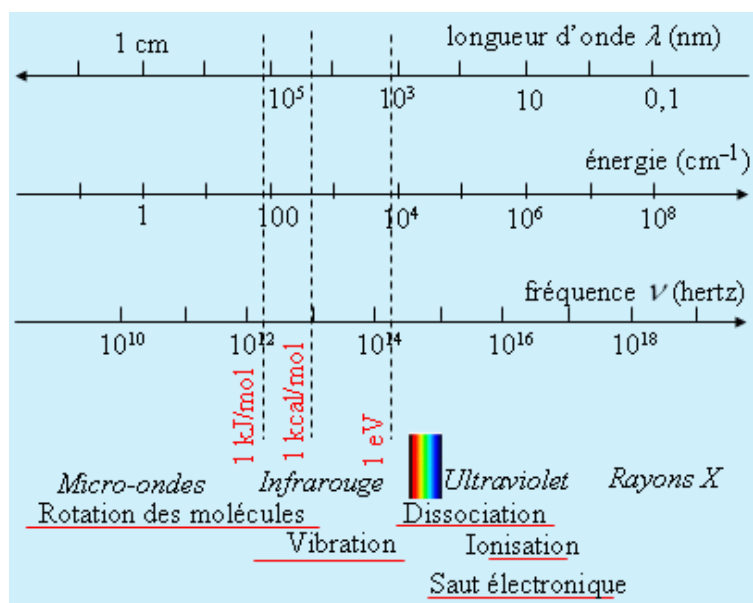


Figure 1.1 – Le spectre électromagnétique de la lumière [1]

En 1934 Cleeton et Williams publient pour la première fois un travail spectroscopique sur l'ammoniac dans le domaine microonde [2] mais c'est au début de l'année 1945 que les techniques de spectroscopie microonde commencent à se développer.

Dans la gamme micro-onde, on observe le spectre de rotation pure des molécules ayant un

moment dipolaire électrique permanent. Ce spectre dépend de la masse, de la géométrie et de la rigidité de la molécule. En d'autres termes la spectroscopie de rotation est l'étude des échanges entre l'énergie de rotation des molécules et celle électromagnétique des photons.

1.2 L'équation de Schrödinger des molécules

Le but de cette section est d'introduire le Hamiltonien de rotation et de présenter les approximations utilisées nécessaires à la compréhension des résultats. Notons que divers ouvrages sur la spectroscopie micro-onde présentent les éléments théoriques avec plus de détails comme Gordy et Cook 1984 [3], C.H. Townes et Schawlow [4], P.R. Bunker et P. Jensen [5] et H. Kroto. [6]

1.2.1 Hamiltonien d'une molécule

L'état d'un système à N noyaux et n électrons est décrit en mécanique quantique par une fonction d'onde Ψ satisfaisant à l'équation de Schrödinger :

$$i\hbar \frac{\partial \Psi}{\partial t} = \hat{H} \Psi \quad (1.1)$$

En spectroscopie moléculaire, le point de départ est l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{H} \Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = E \Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \quad (1.2)$$

où

- \hat{H} est le Hamiltonien de la molécule
- $\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)$ est la fonction d'onde propre de la molécule qui dépend des coordonnées nucléaires \vec{R}_α et électronique \vec{r}_i .
- E est l'énergie propre de la molécule.

Les états pour lesquels l'énergie a des valeurs bien déterminées sont des états stationnaires. Pour une molécule isolée et en l'absence d'un champ extérieur, le Hamiltonien s'écrit comme étant la somme des énergies cinétiques et potentielles des noyaux et des électrons comme suit :

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{ee} + V_{Ne} \quad (1.3)$$

Avec :

— T_N est l'énergie cinétique des noyaux :

$$T_N = \sum_{\alpha} \frac{-\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \quad (1.4)$$

— T_e est l'énergie cinétique des électrons :

$$T_e = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} \nabla_i^2 \quad (1.5)$$

— V_{NN} est le potentiel de répulsion électrostatique entre les noyaux :

$$V_{NN} = \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}} \quad (1.6)$$

— V_{eN} est le potentiel d'attraction électrostatique entre noyaux électron :

$$\sum_{\alpha, i > \alpha} \frac{-Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha, i}} \quad (1.7)$$

— V_{ee} est le potentiel d'interaction électrostatique entre électron électron :

$$\sum_{i, j < i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i, j}} \quad (1.8)$$

où M_{α} représente la masse des noyaux et m_e celle des électrons, Z est le numéro atomique du noyau et \bar{e} la charge de l'électron, $R_{\alpha, \beta}$ est la distance noyau(α)-noyau(β), $r_{\alpha, i}$ est la distance entre le noyau α et l'électron(i) et $r_{i, j}$ est la distance électron(i)-électron(j). La résolution de l'Hamiltonien (1.2) est trop complexe pour que l'équation aux valeurs propres puisse être résolue en l'état. Pour simplifier le problème il faut donc recourir à des approximations. En 1927 Born et Oppenheimer ont proposé l'approximation éponyme décrite ci-dessous [7].

1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

La masse du proton étant 1836 fois plus grande que celle de l'électron, les électrons ont un mouvement plus rapide que celui des noyaux. Dans ce cas on peut séparer le problème du Hamiltonien (1.3) en une partie nucléaire et une autre électronique. En d'autres termes on considère que le mouvement des noyaux s'effectue dans un potentiel moyen créé par les électrons. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. On suppose que la fonction d'onde s'exprime sous la forme d'un produit de deux fonctions nucléaire

$\Psi_N(\vec{R}_\alpha)$ et électronique $\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)$ selon :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = \Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha)\Psi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (1.9)$$

Et le Hamiltonien peut être exprimé selon :

$$\hat{H} = \hat{H}_{\text{électronique}} + \hat{H}_{\text{nucléaire}} \quad (1.10)$$

Où

$$\begin{cases} \hat{H}_{\text{électronique}} = T_e + V_{eN} + V_{ee} \\ \hat{H}_{\text{nucléaire}} = T_N + V_{NN} \end{cases} \quad (1.11)$$

Et l'énergie propre s'écrit :

$$E_{tot} = E_e + E_N \quad (1.12)$$

L'équation de Shrödinger peut être séparée en une partie électronique et une autre nucléaire :

$$[T_e + V_{eN} + V_{ee}]\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha)\Psi_e(\vec{r}_i, \vec{R}_\alpha) \quad (1.13)$$

$$(T_N + V_{NN} + E_e)\Psi_N(\vec{R}_\alpha) = E_{tot}\Psi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (1.14)$$

La fonction d'onde électronique dépend paramétriquement des coordonnées nucléaire R_α , r_i étant les coordonnées électroniques. Donc pour chaque configuration électronique on obtient une solution différente. La solution de l'équation (1.13) fournit E_e , qu'on appelle *surface de potentiel*. Une courbe de potentiel qui présente un minimum prononcé signifie que la molécule existe comme une entité liée. Lorsque la courbe de potentiel ne présente pas un minimum (on dit qu'elle est répulsive), l'état électronique est dissociatif. Cela veut dire que les atomes séparés sont plus stables en énergie que les atomes liés. La chimie quantique a pour sujet de résoudre l'équation de Schrödinger électronique et de décrire en détail la structure électronique ainsi que les fonctions d'ondes (chapitre 3)

La surface d'énergie potentielle (SEP) présente un minimum associé à une géométrie d'équilibre. La SEP peut donc nous aider à comprendre la conformation possible de la molécule et sa structure, car nous pouvons balayer l'ensemble des énergies électroniques pour chaque configuration nucléaire.

1.4 Rotateur semi-rigide d'une molécule polyatomique

1.4.1 Conditions d'Eckart

En utilisant l'approximation de Born-Oppenheimer on a séparé le mouvement des électrons de celui des noyaux. Maintenant il s'agit de résoudre l'équation de Schrödinger pour le mouvement nucléaire qui est un mouvement complexe de translation, rotation et vibration. Une molécule à N atomes possède $3N$ variables indépendantes.

Une manière de simplifier ce problème consiste à établir le Hamiltonien dans un système d'axes liés à la molécule elle-même (X, Y, Z) de centre (O) , où le couplage entre ces mouvements de noyaux est nul ou minimisé. En choisissant l'origine du système d'axes comme étant le centre de masse de la molécule on peut séparer le mouvement de translation des noyaux par rapport au centre de masse et ce qui réduit les degrés de liberté à $3N-3$. La rotation d'une molécule polyatomique non-linéaire peut être étudié en introduisant les angles d'Euler (X, Θ, Φ) qui vont décrire la position du repère principal d'inertie (x, y, z) par rapport au systèmes d'axes (X, Y, Z) figure 1.2.

Soit \vec{R} la position du repère $(O)=(O, X, Y, Z)$ lié à la molécule par rapport à celui du laboratoire $(o)=(o, x, y, z)$. L'orientation des vecteurs dans le repère tournant se fait avec 3 angles d'Euler Φ , X et Θ . On peut définir dans (o) , la position d'équilibre de l'atome i par le vecteur \vec{r}_i^e , sa position instantanée étant donnée par le vecteur $\vec{r}_i = [x_i, y_i, z_i]$ et \vec{v}_i sa vitesse. on définit aussi un vecteur de déplacement par :

$$\vec{\rho}_i = \vec{r}_i - \vec{r}_i^e. \quad (1.15)$$

Où \vec{r}_i^e la position d'équilibre de chaque atome.

D'autre part dans le référentiel du laboratoire on définit la vitesse \vec{V}_i sous la forme :

$$\vec{V}_i = \vec{R} + \vec{\omega} \wedge \vec{r}_i + \vec{v}_i \quad (1.16)$$

avec $\vec{\omega} = [\dot{\Phi}, \dot{X}, \dot{\Theta}]$ la vitesse angulaire du repère mobile et \vec{R} celle de translation du centre de masse de la molécule. L'expression de l'énergie cinétique s'écrit dans le repère fixe (O) sous la forme :

$$2T = \sum_i m_i \vec{V}_i^2 \quad (1.17)$$

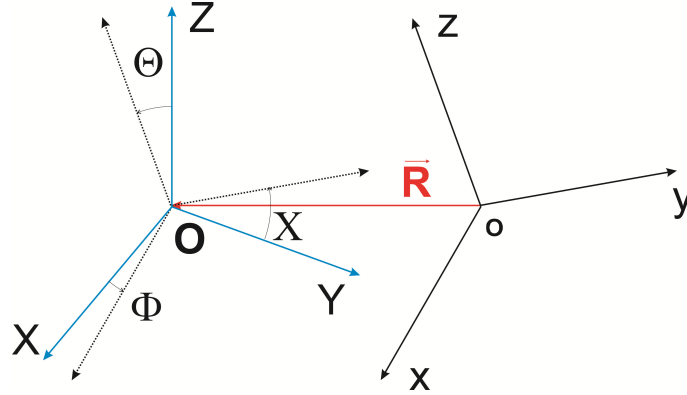


Figure 1.2 – Les deux systèmes d’axes (o,x,y,z) et (O,X,Y,Z) avec la détermination des angles d’Euler, reliant les deux repères par $\vec{R} = o\vec{O}$.

Après développement on peut trouver l’expression de l’énergie cinétique dans le repère mobile comme :

$$2T = \vec{R}^2 \sum_i m_i + \sum_i m_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i')^2 + \sum_i m_i \vec{v}_i'^2 + 2\vec{R} \cdot (\vec{\omega} \wedge \sum_i m_i \vec{r}_i') + 2\vec{R} \cdot \sum_i m_i \vec{v}_i' + 2\vec{\omega} \cdot \sum_i m_i \vec{r}_i' \wedge \vec{v}_i' \quad (1.18)$$

Les conditions d’Eckart [8] s’écrivent :

$$\left\{ \begin{array}{l} \sum_i m_i \vec{r}_i = \vec{0} \\ \sum_i m_i \vec{r}_i' \wedge \vec{v}_i' = \vec{0} \end{array} \right. \quad (1.19)$$

La première équation indique que \vec{v}_i' est fixée au centre de masse de la molécule. La seconde minimise le moment angulaire interne. Cette approximation est valable pour de faibles valeurs de déplacement ($\vec{\rho}_i \ll \vec{r}_i^e$). En tenant compte des équations 1.19, on peut simplifier l’expression de l’énergie cinétique dans le référentiel fixe de l’observateur :

$$2T = \vec{R}^2 \sum_i m_i + \sum_i m_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i')^2 + \sum_i m_i \vec{v}_i'^2 + 2\vec{\omega} \cdot \sum_i m_i \vec{\rho}_i \wedge \vec{v}_i' \quad (1.20)$$

où le premier terme représente l’énergie cinétique de translation, le second celui de l’énergie de rotation, le troisième est une contribution de l’énergie de vibration et le dernier terme représente le couplage rotation-vibration. pour simplifier l’écriture de cette équation

tion on peut développer le terme :

$$\begin{aligned}
 (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i')^2 &= \\
 (\omega_y z_i - \omega_z y_i)^2 + (\omega_z x_i - \omega_x z_i)^2 + (\omega_x y_i - \omega_y x_i)^2 &= \\
 \omega_y^2 (z_i^2 - x_i^2) + \omega_z^2 (x_i^2 - y_i^2) + \omega_x^2 (y_i^2 - z_i^2) - 2\omega_z \omega_x y_i z_i - 2\omega_z \omega_x z_i x_i - 2\omega_x \omega_y x_i y_i
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

On peut écrire donc :

$$\sum_i m_i (\vec{\omega} \wedge \vec{r}_i')^2 = \sum_{kl} I_{kl} \omega_k \omega_l \tag{1.22}$$

où les composantes I_{kl} du tenseur d'inertie forment une matrice 3×3 :

$$I_{kl} = \begin{pmatrix} \sum_i m_i (y_i^2 + z_i^2) & -\sum_i m_i x_i y_i & -\sum_i m_i z_i x_i \\ -\sum_i m_i x_i y_i & \sum_i m_i (z_i^2 + x_i^2) & -\sum_i m_i y_i z_i \\ -\sum_i m_i x_i z_i & -\sum_i m_i y_i z_i & -\sum_i m_i (x_i^2 + y_i^2) \end{pmatrix} \tag{1.23}$$

Finalement l'énergie cinétique classique d'une molécule sera de la forme :

$$2T = \sum_{kl} I_{kl} \omega_k \omega_l + \sum_i m_i \vec{v}_i'^2 + 2\vec{\omega} \cdot \sum_i m_i \vec{\rho}_i' \wedge \vec{v}_i' \tag{1.24}$$

1.4.2 Rotateur rigide

Le Hamiltonien du rotateur rigide décrit une molécule qui tourne dans une géométrie fixée à l'équilibre. L'hypothèse du rotateur rigide revient à supposer que la molécule ne se déforme pas au cours de la rotation, cela simplifie l'expression du Hamiltonien de rotation \hat{H}_{rot} , la position d'équilibre de chaque atome est représentée par le vecteur $\vec{r}_i'^e$, le Hamiltonien s'écrit alors :

$$\hat{H}_{rot} = T_{rot} = \frac{1}{2} \sum_{kl} I_{kl} \omega_k \omega_l \tag{1.25}$$

Dans le système d'axes principaux (abc) qui rend diagonal I_{kl} , l'énergie de rotation s'écrit :

$$2T_{rot} = \omega_a^2 I_{aa} + \omega_b^2 I_{bb} + \omega_c^2 I_{cc} \tag{1.26}$$

avec ω_a , ω_b et ω_c les composantes de la vitesse angulaire $\vec{\omega}$. L'expression de chaque composante du moment angulaire de rotation \vec{J} sera sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} \hat{J}_a = \frac{\partial \hat{T}_{rot}}{\partial \omega_a} = \omega_a I_{aa} \\ \hat{J}_b = \frac{\partial \hat{T}_{rot}}{\partial \omega_b} = \omega_b I_{bb} \\ \hat{J}_c = \frac{\partial \hat{T}_{rot}}{\partial \omega_c} = \omega_c I_{cc} \end{array} \right. \quad (1.27)$$

Donc l'expression du Hamiltonien de rotation s'écrit sous la forme :

$$T_{rot} = H_{rot} = AJ_a^2 + BJ_b^2 + CJ_c^2 \quad (1.28)$$

Avec A, B et C sont les constantes de rotation de la molécule qui s'écrivent (exprimées en Joule) en fonction des moments principaux d'inertie sous la forme :

$$\left\{ \begin{array}{l} A = \frac{\hbar^2}{2I_{aa}} \\ B = \frac{\hbar^2}{2I_{bb}} \\ C = \frac{\hbar^2}{2I_{cc}} \end{array} \right. \quad (1.29)$$

Dans le domaine microonde, les constantes principales de rotation sont exprimées en MHz, elle peuvent être exprimées aussi en cm^{-1} . Pour faire le passage du Joules en MHz ou en cm^{-1} , on utilise les expressions suivantes [I_{aa} est exprimé en $(\text{amu} \cdot \text{Å}^2)$] :

$$A(\text{cm}^{-1}) = \frac{16.8576314}{I_{aa}} \quad A(\text{MHz}) = \frac{505379.07}{I_{aa}} \quad (1.30)$$

Les trois éléments diagonaux du tenseur d'inertie sont appelés moments principaux d'inertie. Par convention on associe les indices A , B et C . Selon les valeurs des moments d'inertie dans le système d'axes principaux on distingue alors trois classes de toupies pour les molécules non-linéaires :

- Les toupies sphériques : $I_A = I_B = I_C$
- Les toupies symétriques : $\left\{ \begin{array}{l} I_A = I_B < I_C \Rightarrow \text{Oblate} \\ I_A < I_B = I_C \Rightarrow \text{Prolate} \end{array} \right.$

— Les toupies asymétriques : $I_A \neq I_B \neq I_C$

On définit les nombres quantiques J et K en appliquant les opérateurs \hat{J}^2 , \hat{J}_z et \hat{J}_\pm sur les fonctions propres $|J, K\rangle$ en utilisant les expressions suivantes :

$$\begin{aligned}\hat{J}^2 |J, K\rangle &= J(J+1) |J, K\rangle \\ \hat{J}_z |J, K\rangle &= K |J, K\rangle \\ \hat{J}_\pm |J, K\rangle &= \sqrt{[J(J+1) - K(K \pm 1)]} |J, K \mp 1\rangle\end{aligned}\tag{1.31}$$

Le nombre quantique K prend les valeurs $-J \leq K \leq J$. Les valeurs possibles de J sont des entiers positifs ou nuls. Pour décrire la fonction d'onde rotationnelle ψ_{rot} , on utilise une combinaison linéaire des fonctions de bases $|J, K\rangle$ (harmoniques sphériques). En l'absence de tout champ extérieur les niveaux d'énergie sont $(2J+1)$ dégénérés en énergie.

Pour les toupies symétriques et asymétriques on va résoudre le problème aux valeurs propres.

1.4.3 Toupie symétrique

Le Hamiltonien d'une toupie symétrique prolata s'écrit :

$$\hat{H}_{rot} = (A - B)\hat{J}_{z=a}^2 + B\hat{J}^2\tag{1.32}$$

Les valeurs propres sont obtenues facilement :

$$E_{Jk_a} = (A - B)K_a^2 + BJ(J+1)\tag{1.33}$$

De la même façon on peut écrire pour une toupie oblate :

$$\hat{H}_{rot} = (C - B)\hat{J}_{z=c}^2 + B\hat{J}^2\tag{1.34}$$

Les valeurs propres associées :

$$E_{Jk_c} = (C - B)K_c^2 + BJ(J+1)\tag{1.35}$$

Les niveaux d'énergie d'une toupie symétrique sont dégénérés en $\pm K_a$ ou $\pm K_c$.

1.4.4 Toupie asymétrique

Pour obtenir les valeurs propres d'une molécule asymétrique il faut tout d'abord diagonaliser la matrice associée à l'expression 1.28 du Hamiltonien de l'énergie cinétique. Pour cela on va introduire le paramètre de Ray qui exprime l'asymétrie d'une molécule donné par l'expression :

$$\kappa = \frac{2B - A - C}{A - C} \quad (1.36)$$

La valeur de κ varie entre -1 à la limite prolata et +1 à la limite oblate. Dans le cas où $\kappa = 0$ la molécule est très asymétrique. Pour une toupie asymétrique les nombres quantiques utilisés sont $J_{K_a K_c}$. On va choisir les fonction de base $|J, K_a, m\rangle$ ou $|J, K_c, m\rangle$ pour travailler.

— Si la molécule est plutôt prolata, dans la représentation I^r le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \left(\frac{B+C}{2}\right)\hat{J}^2 + \left[A - \frac{1}{2}(C+B)\right]\hat{J}_A^2 + \frac{B-C}{4}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \quad (1.37)$$

— Si la molécule est plutôt oblate, dans la représentation III^r le Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \left(\frac{A+B}{2}\right)\hat{J}^2 + \left[C - \frac{1}{2}(A+B)\right]\hat{J}_C^2 + \frac{A-B}{4}(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2) \quad (1.38)$$

La présence d'éléments non-diagonaux en K (K_a, K_c une toupie prolata, oblate resp.), à savoir :

$$\langle J, K_a - 2, m | \hat{J}_+^2 | J, K_a, m \rangle = \{[J(J+1) - (K_a - 1)(K_a - 2)][J(J+1) - K_a(K_a - 1)]\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.39)$$

$$\langle J, K_a + 2, m | \hat{J}_-^2 | J, K_a, m \rangle = \{[J(J+1) - (K_a + 1)(K_a + 2)][J(J+1) - K_a(K_a + 1)]\}^{\frac{1}{2}} \quad (1.40)$$

montre que les niveaux d'énergie d'une toupie asymétrique sont caractérisés par une fonction d'onde qui est une combinaison linéaire des fonctions de base de valeurs K (K_a, K_c) différentes. De plus, la dégénérescence en K est levée dûe à la présence du terme $(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2)$ et ceci est illustré dans le schéma 1.3. Il est possible de passer des niveaux d'énergie rotationnels d'une toupie symétrique prolata a ceux d'une toupie symétrique oblate. Chaque niveau d'énergie est labellisé sous la forme $J_{|K_a||K_c|}$. Pour une représentation I^r (tou-

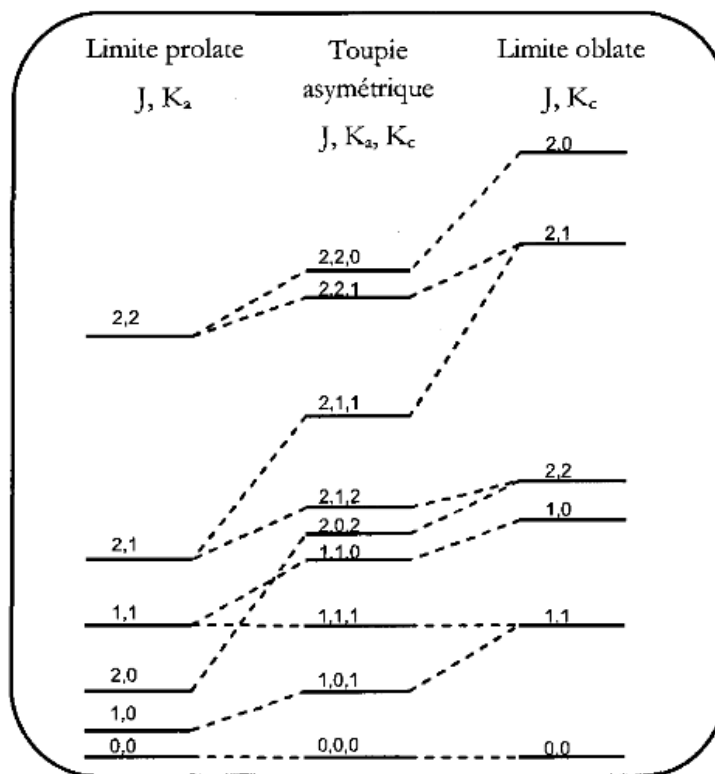


Figure 1.3 – Diagramme de corrélation entre les deux limites de toupies symétriques [9]

pie prolate) on connaît J et K_a on peut alors déterminer la valeur de K_c à l'aide du diagramme de corrélation (1.3) avec les valeurs $K_a + K_c = J, J + 1$. Le même raisonnement est appliqué pour une toupie oblate (représentation III''). Le tableau 1.1 présente l'expression de l'énergie des premiers niveaux de rotation en fonction des constantes de rotation A, B et C avec $J = 0 - 3$.

$J_{K_a K_c}$	$E(J_{K_a K_c})$
0 ₀₀	0
1 ₁₀	$A + B$
1 ₁₁	$A + C$
1 ₀₁	$B + C$
2 ₂₀	$2A + 2B + 2C + 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
2 ₁₁	$4A + B + C$
2 ₂₀	$A + 4B + C$
2 ₁₂	$A + B + 4C$
2 ₀₂	$2A + 2B + 2C - 2\sqrt{(B - C)^2 + (A - C)(A - B)}$
3 ₃₀	$5A + 5B + 2C + 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
3 ₃₁	$5A + 2B + 5C + 2\sqrt{4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)}$
3 ₂₁	$2A + 5B + 5C + 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(A - C)}$
3 ₂₂	$4A + 4B + 4C$
3 ₁₂	$5A + 5B + 2C - 2\sqrt{4(A - B)^2 + (A - C)(B - C)}$
3 ₃₃	$5A + 2B + 5C - 2\sqrt{4(A - C)^2 - (A - B)(B - C)}$
3 ₀₃	$2A + 5B + 5C - 2\sqrt{4(B - C)^2 + (A - B)(B - C)}$

Tableau 1.1 – Niveaux d'énergie de rotation d'une toupie asymétrique rigide en fonction des constantes de rotation A, B et C (J allant de 0 à 3).

1.4.5 Rotateur semi-rigide

Une molécule peut effectuer en plus de son mouvement de rotation des petits mouvements de vibrations internes autour de sa géométrie d'équilibre. Donc dans ce cas il faut prendre en compte les corrections vibration-rotation et l'hypothèse du rotateur rigide est insuffisante, d'où l'importance d'une nouvelle hypothèse c'est le rotateur semi-rigide, avec le modèle proposé par Watson [10]. Les livres déjà cités dans les références [3], [4], [5] et [6] peuvent être consultés pour plus de détails. Dans ce cas on va rajouter au Hamiltonien du rotateur rigide les termes du Hamiltonien de distorsion centrifuge (H_{DC}) :

$$\hat{H}_{rot}^{SR} = \hat{H}_{rot} + \hat{H}_{DC} \quad (1.41)$$

Watson a présenté deux réductions : la réduction A et la réduction S. L'importance de la distorsion centrifuge est d'améliorer la précision de la position des transitions sur le spectre expérimental, cette précision est importante en spectroscopie micro-onde et millimétrique car elle facilite l'analyse du spectre ro-vibrationnel dans le domaine infrarouge. Le Hamiltonien semi-rigide s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_{rot}^{SR} = \sum_{p,q,r} h_{pqr} \left(\hat{J}_x^p \hat{J}_y^q \hat{J}_z^r + \hat{J}_z^r \hat{J}_y^p \hat{J}_x^p \right) \quad (1.42)$$

où h_{pqr} représente les constantes de rotation pour $p + q + r = 2$ et les constantes de distorsion centrifuge pour $p + q + r > 2$

Dans la réduction A, le Hamiltonien \hat{H}_{DC} s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{DC}^A = & -\Delta_J \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^2 - \Delta_{JK} \vec{\hat{J}}^2 \hat{J}_z^2 - \Delta_K \left(\hat{J}_z^2 \right)^2 - \frac{1}{2} \left[\left(\delta_J \vec{\hat{J}}^2 + \delta_K \hat{J}_z^2 \right)^2, \left(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) \right]_+ \\ & + \Phi_J \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^3 + \Phi_{JK} \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^2 \hat{J}_z^2 + \Phi_{KJ} \left(\hat{J}_z^2 \right)^2 \vec{\hat{J}}^2 + \Phi_K \left(\hat{J}_z^2 \right)^3 \\ & + \frac{1}{2} \left[\left(\phi_J \vec{\hat{J}}^2 \right)^2 + \phi_{JK} \vec{\hat{J}}^2 \hat{J}_z^2 + \phi_K \left(\hat{J}_z^2 \right)^2, \left(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) \right]_+ + \dots \end{aligned} \quad (1.43)$$

où $\Delta_J, \Delta_{JK}, \Delta_K, \delta_J$ et δ_K sont les constantes d'ordre quartique et $\Phi_{JK}, \Phi_{KJ}, \Phi_K, \Phi_J, \phi_{JK}, \phi_K$ et ϕ_J sont les constantes d'ordre sextique.

Dans la réduction S, le Hamiltonien de la distorsion centrifuge d'ordre quartique et sextique s'écrit sous la forme :

$$\begin{aligned} \hat{H}_{DC}^S = & -D_J \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^2 - D_{JK} \vec{\hat{J}}^2 \hat{J}_z^2 - D_K \left(\hat{J}_z^2 \right)^2 + d_1 \vec{\hat{J}}^2 \left(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) + d_2 \left(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4 \right) \\ & + H_J \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^3 + H_{JK} \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^2 \hat{J}_z^2 + H_{KJ} \left(\hat{J}_z^2 \right)^2 \vec{\hat{J}}^2 + H_K \left(\hat{J}_z^2 \right)^3 \\ & + h_1 \left(\vec{\hat{J}}^2 \right)^2 \left(\hat{J}_+^2 + \hat{J}_-^2 \right) + h_2 \vec{\hat{J}}^2 \left(\hat{J}_+^4 + \hat{J}_-^4 \right) + h_3 \left(\hat{J}_+^6 + \hat{J}_-^6 \right) \end{aligned} \quad (1.44)$$

Où D_J, D_{JK}, D_K, d_1 et d_2 sont les constantes d'ordre quartique et $H_J, H_{JK}, H_{KJ}, H_K, h_1, h_2$ et h_3 sont les constantes d'ordre sextique.

1.5 Oscillateur Harmonique

En plus de leur mouvement de rotation les atomes effectuent un mouvement de vibration dont les fréquences sont supérieures à celles de rotation. Pour traiter ce problème on va utiliser en première approximation le modèle de l'oscillateur harmonique. L'hamiltonien de ce mouvement est la somme de l'énergie cinétique de vibration fonction de la vitesse et de l'énergie potentielle qui dépend de l'élongation (distance) des atomes autour

de la position d'équilibre :

$$H_{vib} = T_{vib} + V_{vib}^{harm} \quad (1.45)$$

Pour cela on a 3N coordonnées cartésiennes de déplacement pondérées en masse sous la forme :

$$q_i = \sqrt{m_i}(\alpha_i - \alpha_i^{eq}) \quad i = 1, 2, \dots, N \quad \text{et} \quad \alpha = x, y, z \quad (1.46)$$

On écrit l'expression de l'énergie potentielle développée en série de Taylor autour de la position d'équilibre en négligeant l'ordre supérieur sous la forme :

$$V_{vib}^{harm} = V(q_i = 0) \sum_i \frac{\partial V}{\partial q_i} \Big|_{q_i=0} + q_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (1.47)$$

L'énergie étant définie à une constante près, on choisit souvent de placer le zéro d'énergie à la position d'équilibre, soit $V(q_i = 0) = 0$. La fonction V présentant un minimum à la position d'équilibre, on a aussi $\frac{\partial V}{\partial q_i} \Big|_{q_i=0} = 0$. Les premiers termes considérés sont donc les termes quadratiques. Les dérivées secondes du potentiel sont les constantes de force quadratiques et s'écrivent sous la forme :

$$f_{ij} = \frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \Big|_{q_i=0, q_j=0} \quad (1.48)$$

Le terme d'énergie cinétique de vibration se réécrit très simplement en fonction des coordonnées cartésiennes pondérées en masse :

$$T_{vib} = \frac{1}{2} \sum_i m_i \vec{v}_i^2 = \frac{1}{2} \sum_i \dot{q}_i^2 \quad (1.49)$$

L'expression de l'hamiltonien de vibration est exprimée :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_j \dot{q}_j^2 + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j f_{ij} q_i q_j \quad (1.50)$$

Ce hamiltonien classique décrit 3N oscillateurs couplés. Introduisons les coordonnées normales Q_r pour s'affranchir des termes croisés de l'équation 1.50. L'expression du Hamiltonien s'exprime alors sous la forme :

$$H_{vib} = \frac{1}{2} \sum_r \left(\dot{Q}_r^2 + \lambda_r Q_r^2 \right) = \frac{1}{2} \sum_r \left(P_r^2 + \lambda_r Q_r^2 \right) \quad (1.51)$$

En ayant introduit les observables sans dimensions suivantes :

$$\begin{aligned} \text{---} \quad p_r &= \dot{q}_r = \frac{P_r}{\sqrt{\hbar c \omega_r}} \\ \text{---} \quad q_r &= Q_r \sqrt{\frac{\lambda_r}{\hbar c \omega_r}} \\ \text{---} \quad \sqrt{\lambda_r} &= 2\pi c \omega_r \end{aligned}$$

Les constantes λ_r sont valeurs propres de la matrice 1.48 des constantes f_{ij} . Pour écrire l'expression des énergies propres solution de l'équation 1.51 on a besoin d'un nombre quantique v_r qui est un entier positif ou nul associé au mode de vibration Q_r . Donc on obtient l'énergie d'un oscillateur harmonique :

$$E(\text{cm}^{-1}) = \sum_r \omega_r \left(v_r + \frac{1}{2} \right) \quad (1.52)$$

$\omega_r(\text{cm}^{-1})$ est la fréquence du mode de vibration. D'après l'expression de l'énergie de vibration, on remarque que même pour $v_r = 0$ l'énergie de vibration de la molécule est non nulle. Les niveaux d'énergie entre deux niveaux de vibration sont constants pour un oscillateur harmonique, mais ne le sont pas pour un oscillateur réel où l'espacement entre deux niveaux décroît en s'approchant de l'énergie de dissociation D_e . (voir figure 1.4). La résolution analytique de l'équation de Schrödinger aux valeurs propres permet d'obtenir les fonctions propres de l'oscillateur harmonique qui sont des polynômes de Hermite de degré v dont l'expression est :

$$|v\rangle = \left[\frac{1}{2^v v!} \left(\frac{\hbar}{m\omega} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{m\omega}{\pi \hbar} \right)^{\frac{1}{4}} \left[\frac{m\omega}{\hbar} - \frac{d}{dx} \right]^v e^{-\frac{1}{2} \frac{m\omega}{\hbar} x^2} \quad (1.53)$$

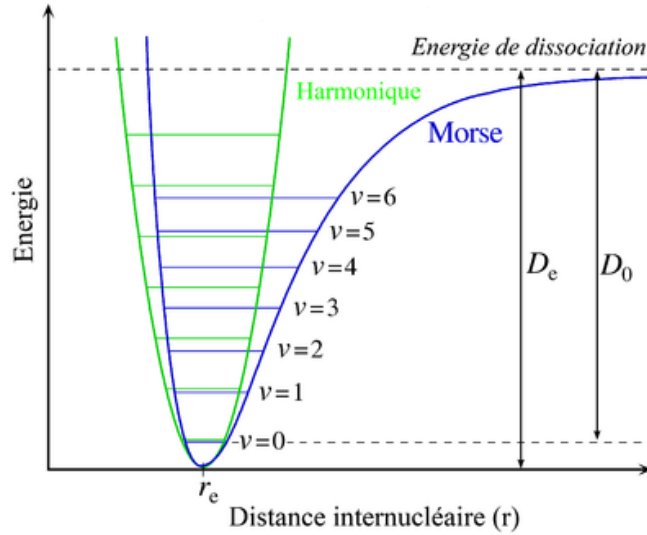


Figure 1.4 – [11] La courbe (verte) représente le potentiel harmonique et la courbe (bleue) le potentiel de Morse réel d'une molécule (diatomique). On remarque que la différence entre deux niveaux du potentiel harmonique est la même et vaut ω_r tandis qu'elle décroît dans le potentiel de Morse en s'approchant de l'énergie de dissociation D_e , r_e est la distance intermoléculaire et v représente le nombre quantique de chaque niveau vibrationnel. D_0 est l'énergie de dissociation déterminée à partir de $v = 0$ avec $D_0 = D_e - \frac{h\nu}{2}$.

1.6 Structure hyperfine - Interaction spin-spin nucléaire

La structure hyperfine s'explique en physique quantique comme une interaction entre deux dipôles magnétiques :

- Le dipôle magnétique nucléaire résultant du spin nucléaire
- Le dipôle magnétique électronique lié au moment cinétique orbital et au spin de l'électron.

à laquelle s'ajoutent des corrections qui résultent du moment quadripolaire du noyau atomique. Dans cette section on traite la structure hyperfine qui est due à l'interaction directe *spin-spin nucléaire*. Soit \hat{H}_{ss} l'hamiltonien de l'interaction entre les deux spins nucléaires [12] [13] [14] :

$$H_{ss} = \frac{1}{R^3} \left[\vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{\mu}_\beta - \frac{3(\vec{\mu}_\alpha \cdot \vec{R})(\vec{\mu}_\beta \cdot \vec{R})}{R^2} \right] \quad (1.54)$$

où \vec{R} est le vecteur joignant les deux noyaux et $\vec{\mu}_{\alpha/\beta}$ est le moment magnétique nucléaire dû au moment angulaire nucléaire non-nul $\vec{I}_{\alpha/\beta} > 0$ qui s'exprime :

$$\vec{\mu}_{\alpha/\beta} = \mu_N g_{\alpha/\beta} \vec{I}_{\alpha/\beta} \quad (1.55)$$

Avec μ_N est le magnéton nucléaire et $g_{\alpha/\beta}$ est la valeur g du noyau, appelé facteur gyromagnétique. La substitution de 1.55 dans 1.54, le Hamiltonien \hat{H}_{ss} donne :

$$\hat{H}_{ss} = \vec{I}_{\alpha} \cdot D \cdot \vec{I}_{\beta} \quad (1.56)$$

Les indices α et β représentent les deux noyaux des atomes en interaction et D le tenseur du couplage spin-spin dont les éléments sont donnés par :

$$D_{ij} = \frac{g_{\alpha} g_{\beta} \mu_N^2 (\vec{R}^2 \delta_{ij} - 3 \vec{R}_i \vec{R}_j)}{\vec{R}^5} \quad (1.57)$$

$i, j = x, y, z$ L'évaluation du tenseur permet si c'est possible d'analyser la structure hyperfine du spectre, sinon de simuler le profil complexe de chaque transition.

1.7 Méthodes de calcul de la structure moléculaire

L'une des applications les plus importantes de la spectroscopie de rotation est la détermination de la géométrie moléculaire [15]. La détermination de la structure d'une molécule consiste à calculer l'ensemble de ses paramètres géométriques qui définissent la position de chaque atome dans un repère. Les paramètres d'une molécule polyatomique (distances intermoléculaires, angles de liaisons et angles dièdres) sont au nombre de $3N-6$ où N est le nombre d'atomes de la molécule. En plus de leur mouvement de rotation les atomes effectuent un mouvement de vibration dont les fréquences sont supérieures à celles de rotation. Plusieurs définitions et différentes méthodes pour calculer les distances intermoléculaires sont considérées. Plus d'informations peuvent être trouvées dans l'ouvrage sur la détermination de structure de J. Demaison, J. E. Boggs et A. G. Csaszar [16].

1.7.1 La structure à l'équilibre (r_e)

La molécule est considérée comme une structure rigide et les positions relatives des atomes, à l'équilibre, minimisent son énergie potentielle. C'est une structure qui suppose que la molécule est dans un système à température nulle. Un calcul de chimie quantique consiste justement à rechercher une disposition des atomes qui minimisera l'énergie potentielle de la molécule sans aucune donnée expérimentale. Une détermination directe

de cette structure est difficile par voie expérimentale. Un couplage expérience-calculs ab initio de haut niveau est souvent nécessaire pour produire des structures à l'équilibre fiables.

1.7.2 La structure effective (r_0)

Cette méthode considère que la molécule est non-rigide. Donc l'effet de vibration doit être pris en compte, ce qui va entraîner une variation des positions des atomes qui seront des positions moyennées sur les états de vibration. Comme déjà vu, une constante de rotation est inversement proportionnelle au moment d'inertie (équation 1.29). En d'autre terme on peut écrire cette équation en fonction de la distance inter-atomique r pour un état de vibration v donné. Pour une molécule diatomique, on a :

$$B_v = \frac{h}{8\pi^2\mu r^2} \quad (1.58)$$

avec μ la masse réduite. On peut généraliser ce calcul pour une molécule polyatomique où les constantes de rotation dans l'état fondamental de vibration :

$$B_0 = B_e - \sum_i \alpha_i \left(\frac{d_i}{2} \right) \quad (1.59)$$

où i représente les modes de vibration de la molécule, α est une constante d'interaction ro-vibrationnelle qui dépend de la forme du potentiel et de la dégénérescence du mode de vibration. L'expression du moment d'inertie s'écrit alors sous la forme [17] :

$$I_0 = I_e + \varepsilon \quad (1.60)$$

où ε représente les contributions ro-vibrationnelles, à savoir une différence entre les moments d'inertie à l'équilibre et les moments d'inertie effectifs. Pour une molécule polyatomique non linéaire trois constantes de rotation A , B et C pour la molécule mère ainsi que pour les isotopomères seront déterminées par spectroscopie micro-onde pour l'état fondamental de vibration. On obtient un ensemble de paramètres selon le nombre d'isotopomères observables. Une analyse par moindres carrés permet de calculer les longueurs des liaisons (r_i) et les angles de valence (θ_i) grâce aux expressions :

$$I_0^g = f(r_i, \theta_i) \quad \text{avec } g = a, b, c \quad (1.61)$$

1.7.3 La structure de substitution (r_s)

Cette méthode est basée sur les équations de Kraitchman [18] qui s'écrivent sous la forme :

$$\begin{aligned}
 |x| &= \left[\frac{\Delta P_a}{\mu} \left(1 + \frac{\Delta P_b}{P_b - P_a} \right) \left(1 + \frac{\Delta P_c}{P_c - P_a} \right) \right]^{1/2} \\
 \Delta P_a &= (1/2)(-\Delta I_a + \Delta I_b + \Delta I_c) \\
 \Delta P_b &= (1/2)(-\Delta I_b + \Delta I_c + \Delta I_a) \\
 \Delta P_c &= (1/2)(-\Delta I_c + \Delta I_a + \Delta I_b) \\
 \mu &= \frac{M \Delta m}{M + \Delta m}
 \end{aligned} \tag{1.62}$$

Celles-ci permettent de déterminer les coordonnées cartésiennes des atomes substitués dans un repère fixe lié à la molécule. Dans cette méthode on suppose que la molécule est rigide, donc sans contribution ro-vibrationnelles, et que tous les isotopomères de cette molécule sont observables. Dans ce cas là il sera possible de déterminer la structure de substitution (r_s). Dans cette méthode il faut avoir une idée sur la géométrie de la molécule, surtout pour bien déterminer les signes des coordonnées. En utilisant les paramètres des équations de Kraitchman on peut déterminer la position d'un atome en respectant le centre de masse de la molécule. Une fois les coordonnées des deux atomes connues, il est facile de trouver la distance entre eux. Donc la disponibilité d'une base de données suffisante est nécessaire pour la détermination de la position de chaque atome. Lors de la substitution, la variation des moments d'inertie est due uniquement à celle de la masse de l'atome substitué. On écrit l'équation 1.60 où $\epsilon = 3$ à 5% de I et est supposé isotopiquement invariante, ce qui donne :

$$I'_0 - I_0 = (I'_e - I_e) + (\epsilon' - \epsilon) \approx I'_e - I_e \tag{1.63}$$

Mais pour une molécule polyatomique l'hypothèse que ϵ est une constante n'est bonne que si $\Delta I_e \gg \Delta \epsilon$ c'est à dire si :

- un atome "lourd" est substitué (donc non valable pour la substitution par ex. $H \rightarrow D$)
- cet atome est loin d'un axe du centre de gravité de la molécule. L'incertitude de sa coordonnée cartésienne est estimée par la formule de Costain [19] :

$$|\delta z_i| \approx \frac{C}{|z_i|} \tag{1.64}$$

avec $C = 0.0012 \text{ \AA}^2$. Donc plus la coordonnée est petite plus sa précision est faible. Parfois cette méthode donne une racine carrée d'un nombre négatif, ce qu'on appelle une

coordonnée imaginaire, d'où la nécessité d'utiliser une autre méthode de détermination de structure.

1.7.4 La structure "Mass-Dependent" ($r_m^{(1)}$)

La structure r_m a été élaborée par Watson [20]. C'est une extension des méthodes de substitution. Considérons une molécule linéaire, la coordonnée cartésienne d'un atome i est définie par :

$$z_s^2(i) = \frac{I'_0 - I_0}{\mu} \quad (1.65)$$

avec $\mu = \frac{M\Delta m}{M + \Delta m}$ Où

- I_0 est le moment d'inertie de la molécule mère
- I'_0 est le moment d'inertie de la molécule fille
- μ est la masse réduite

à l'équilibre, on écrit :

$$z_e^2(i) = \frac{I'_e - I_e}{\mu} \quad (1.66)$$

L'équation 1.65 devient :

$$z_s^2(i) = \frac{I'_e - I_e}{\mu} + \frac{\epsilon' - \epsilon}{\mu} \quad (1.67)$$

D'autre part l'expression du moment d'inertie s'écrit :

$$I_s = \sum_i m_i z_s^2(i) = I_e + \sum_i m_i \left(\frac{\epsilon' - \epsilon}{\mu} \right) \quad (1.68)$$

Développons $\epsilon' - \epsilon$ en série de Taylor, et utilisons le théorème d'Euler. On obtient l'expression :

$$I_m^g = 2I_s^g - I_0^g = I_e^g + \frac{1}{M} \sum_i m_i \left(\frac{\partial^2(M\epsilon)}{\partial m_i^2} \right) (\Delta m_i) + \dots \quad (1.69)$$

Cette structure possède des conditions de validité très strictes. Il faut en effet :

- pouvoir substituer tous les atomes de la molécule
- que le développement en série de $\epsilon' - \epsilon$ converge très vite, ce qui correspond aux atomes "lourds", d'où le problème lors de la substitution $H \rightarrow D$.

En 1999 Watson et al. [21], après avoir testé plusieurs possibilités, ont publié une approximation en deux étapes $r_m^{(1)}$ et $r_m^{(2)}$. Les moments principaux d'inertie calculés de l'état fondamental sont ajustés aux valeurs expérimentales par la formule suivante :

$$I_0^g = I_m^g + c^g \sqrt{I_m^g} + d^g \left(\frac{m_1 m_2 \dots m_n}{M} \right)^{1/(2n-2)} \quad \text{avec} \quad I_m^g = I_{rigide}^g(r_m) \quad (1.70)$$

où $g = a, b, c$, les m_i représentent les masses des isotopes et M la masse molaire de la molécule. Pour la structure $r_m^{(1)}$, on supprime le dernier terme de l'équation 1.70.

1.8 Intensité et profil

1.8.1 Intensité des raies

La loi de Beer-Lambert indique que l'intensité de la lumière absorbée par l'échantillon, à une fréquence déterminée, est en effet reliée par la relation :

$$I(\nu, x = L) = I_0(\nu, x = 0) e^{-\alpha(\nu)L} \quad (1.71)$$

Où L est la longueur du chemin optique et $\alpha(\nu)$ le coefficient d'absorption. On définit l'absorbance d'une raie comme :

$$A(\nu) = \alpha(\nu).L \quad (1.72)$$

L'intensité de raie est définie comme :

$$S_i = \frac{1}{P} \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = \frac{1}{PL} \int_{-\infty}^{+\infty} A(\nu) d\nu \quad (1.73)$$

Avec P est la pression partielle du gaz étudié, l'intensité absolue est indépendante de la concentration des molécules, mais contient encore une contribution de la température.

1.8.2 Élargissement naturel

La relation de Heisenberg s'écrit :

$$\Delta E . \Delta t \geq \frac{h}{2\pi} \quad (1.74)$$

indique qu'il existe donc une incertitude sur la valeur de l'énergie ΔE de la transition entre deux niveaux d'énergie de durée de vie connue. Il en résulte une dispersion des fréquences d'émission autour de la fréquence centrale de la transition, c'est à dire un

élargissement de la raie d'émission de la dés-excitation considérée. En général, cet élargissement (de forme lorentzienne) est négligeable devant tous les autres.

1.8.3 Élargissement Doppler

Il traduit le mouvement moléculaire au sein du gaz de faible pression. En effet, les molécules vont absorber la radiation incidente avec la pulsation : $\omega = \omega_0(1 + \frac{v_z}{c})$ où v_z est la projection du vecteur vitesse v sur l'axe d'observation. On considère que le module du vecteur suit la loi de Maxwell-Boltzmann. On obtient alors l'expression normalisée du profil de l'effet Doppler symétrique et de forme Gaussienne :

$$\Phi_D(\nu - \nu_0) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_D} e^{-\ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \right)^2} \quad (1.75)$$

ν_0 est le centre de la raie et la demi-largeur à mi-hauteur définie par :

$$\gamma_D = \sqrt{2 \ln 2 \frac{KT}{mc^2}} \nu_0 = 3.581157 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0 \quad (1.76)$$

T est la température en (K), M la masse molaire de la molécule, c la vitesse de la lumière et K la constante de Boltzmann. Cet effet est prédominant à basse pression.

1.8.4 Élargissement par collision (Lorentz)

Pour des pressions supérieures à ~ 100 Torr, (ça dépend de $\nu_0 \gamma_L > \gamma_D$ pour la spectroscopie microonde) le profil et la largeur de raie sont essentiellement induits par l'élargissement lié aux collisions entre les molécules. On considère que chaque collision interrompt le processus d'absorption de la molécule. Il en résulte un élargissement inversement proportionnel au temps moyen entre deux collisions. La probabilité de collision de deux molécules suit une loi de Poisson. La forme de raie est donc un profil de Lorentz normalisé qui s'écrit alors :

$$\Phi_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \left(\frac{\gamma_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} \right) \quad (1.77)$$

Où γ_L est la demi-largeur à mi-hauteur définie par :

$$\gamma_L = \gamma_0 P \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (1.78)$$

γ_0 est la largeur a mi-hauteur à 296 K et une atmosphère, P et T représentent respectivement la pression et la température du gaz. L'exposant $0 \leq n \leq 1$ est sans unité et déterminé empiriquement. La largeur Lorentzienne de la raie d'absorption comprend deux contributions. L'une est issue de l'élargissement du gaz par lui-même, on parle alors d'auto-élargissement. L'autre provient de l'influence des autres gaz présents. Dans les conditions où l'élargissement par la pression est dominant, l'amplitude au centre de la raie d'absorption va décroître linéairement avec la pression totale.

1.8.5 Profil de Voigt

Un système doit être décrit par le profil de Voigt qui est une convolution du profil Doppler avec le profil Lorentz d'où l'expression :

$$\Phi_V(\nu - \nu_0) = \begin{cases} \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi^{3/2}} \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-\ln 2 \left(\frac{\nu'}{\gamma_D}\right)^2}}{(\nu - \nu' - \nu_0)^2 + \gamma_L^2} d\nu' \\ \Phi_D(\nu - \nu_0) \otimes \Phi_L(\nu - \nu_0) \end{cases} \quad (1.79)$$

La fonction de Voigt (1.79), est calculable numériquement seulement. La figure 1.5 montre une comparaison entre les profils de Voigt, Lorentz et Doppler, les trois profils ont été normalisés à l'unité en leur centre. On trouve alors que le profil de Lorentz est plus aplati que le profil Doppler et en plus le cœur du profil de Voigt est de type Gaussien alors que les ailes sont Lorentziennes.

1.9 Règles de sélection

Cette partie a été extraite du cours de M2 du professeur T.R. HUET [22] On peut établir le lien entre l'intensité absolue d'une raie (S_i), définie ci-dessus, et les coefficients d'Einstein, il convient de réécrire la quantité d'énergie totale absorbée par unité de temps et de volume sous la forme :

$$\frac{dE(\nu_{ba})}{dV dt} = (N_a B_{ba} - N_b B_{ab}) \rho(\nu_{ba}) h c \nu_{ba} \quad (1.80)$$

où N_i représente la densité de population de l'état $|i\rangle$. Cette quantité est aussi exprimée par l'expression :

$$\frac{dE(\nu)}{dV dt} = \frac{dI(\nu, x)}{dx} = \alpha(\nu) I(\nu, x) d\nu \quad (1.81)$$

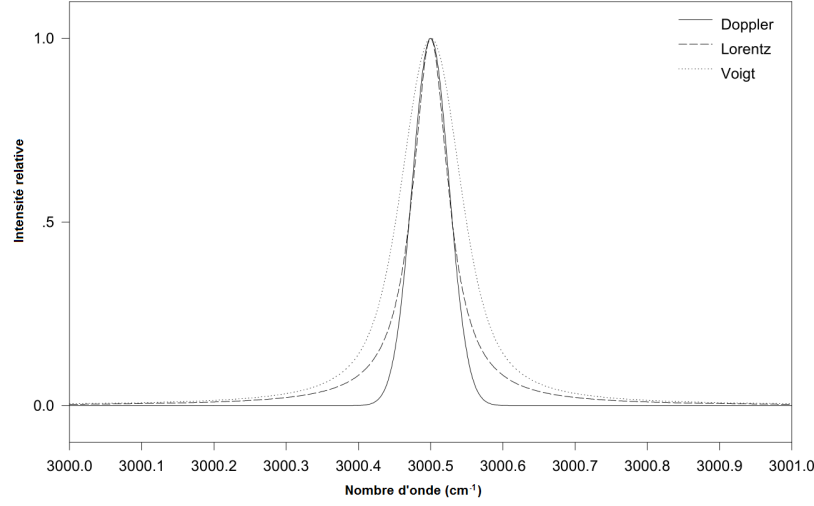


Figure 1.5 – Une comparaison entre le profil de Doppler (Gaussienne), le profil de Lorentz et celui de Voigt [22]

Supposons que l'intensité I , ne varie pas sur la largeur d'un profil d'absorption, elle peut être supposée constante et égale à $I(\nu_{ba}, x)$ on peut écrire alors :

$$\frac{dE(\nu_{ba})}{dV dt} = I(\nu_{ba}, x) \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = I(\nu_{ba}, x) \alpha_{ba} \quad (1.82)$$

Où α_{ba} est le coefficient d'absorption intégré. A partir de ces 2 équations (1.81) et (1.82) On déduit que :

$$\alpha_{ba} I(\nu_{ba}, x) = (N_a B_{ba} - N_b B_{ab}) \rho(\nu_{ba}) h c \nu_{ba} \quad (1.83)$$

Dans le cas d'une onde plane on peut écrire :

$$\begin{aligned} S_i &= \frac{1}{P} (N_a B_{ba} - N_b B_{ab}) h \nu_{ba} \\ &= \frac{1}{P} g_a \frac{N}{Q(T)} (e^{-E_a/kT} - e^{-E_b/kT}) h \nu_{ba} B_{ba} \end{aligned} \quad (1.84)$$

N est la densité de population totale, g_a la dégénérescence de l'état $|a\rangle$, $Q(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/kT}$ est la fonction de partition. Ceci vaut pour le cas où la population est à l'équilibre thermodynamique où les variables qui caractérisent le système sont indépendantes du temps, ce que nous considérerons dans notre cas, car nous supposons que la perturbation induite par le faisceau lumineux est suffisamment faible pour ne pas modifier notablement cet équilibre. C'est l'équation de Boltzmann qui donne la fraction des atomes qui se trouvent

dans un état excité dont l'équation est :

$$\frac{N_n}{g_n} = \frac{N}{Q(T)} e^{-E_n/K_B T} \quad (1.85)$$

Utilisons le nombre de Lösschmidt n_L avec $N = n_L \left(\frac{P}{P_0} \right) \left(\frac{T_0}{T} \right)$ et remplaçons le dans l'équation 1.84 où on considère aussi que le rayonnement est isotrope donc l'expression du coefficient B_{ba} devient :

$$B_{ba} = \frac{2\pi}{3\hbar^2 c} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} |D_{ba}|^2 \quad (1.86)$$

Finalement on écrit l'expression de l'intensité absolue d'une raie sous la forme :

$$S_i = \frac{8\pi^3}{3hc} \frac{1}{(4\pi\epsilon_0)} \nu_{ba} \frac{n_L}{Q(T)} \frac{1}{P_0} \frac{T_0}{T} g_a e^{-E_a/kT} (1 - e^{(-hc\nu_{ba}/kT)}) |D_{ba}|^2 \quad (1.87)$$

Avec $P_0 = 1$ atmosphère, $T_0 = 0^\circ\text{C}$, ϵ_0 est la permittivité électrique dans le vide et D_{ab} les éléments de la matrice de l'opérateur moment électrique dipolaire.

On définit l'opérateur moment électrique dipolaire dans les deux référentiels du laboratoire et de la molécule sous la forme :

$$\begin{aligned} \vec{M} &= \sum_r q_r (X_r \vec{e}_X + Y_r \vec{e}_Y + Z_r \vec{e}_Z) \\ \vec{\mu} &= \sum_r q_r (x_r \vec{e}_x + y_r \vec{e}_y + z_r \vec{e}_z) \end{aligned} \quad (1.88)$$

où q_r sont les charges (électroniques et nucléaires) des N atomes de la molécule, M_f sont les composantes du moment dipolaire électrique du repère associé au laboratoire ($f = X, Y, Z$) et μ_a celles associées aux axes principaux d'inertie de la molécule ($\alpha = x, y, z$). Il est plus intéressant de travailler dans le repère moléculaire, le lien entre les deux bases se fait grâce à la matrice des cosinus directeurs λ_{fa} :

$$M_f = \sum_{\alpha=x,y,z} \lambda_{fa} \mu_a \quad (1.89)$$

La théorie des groupes permet de déterminer les règles de sélection pour une transition donnée dans un spectre d'émission ou absorption, soit pour une transition électronique, vibrationnelle ou rotationnelle [3]. Les états initial et final de la molécule sont caractérisés par les fonctions d'ondes Φ'' et Φ' respectivement, donc la transition sera permise si

l'élément de matrice associé au moment dipolaire électrique est non-nul c'est à dire :

$$\langle \Phi' | \vec{M} \cdot \vec{\epsilon} | \Phi'' \rangle \neq 0 \quad (1.90)$$

Le même raisonnement s'applique au système d'axes lié à la molécule

$$\langle \Phi' | M_f | \Phi'' \rangle = \sum_{\alpha} \langle \Phi' | \lambda_{f\alpha} \mu_{\alpha} | \Phi'' \rangle \quad (1.91)$$

Appliquons l'approximation de Born-Oppenheimer et les conditions d'Eckart, en d'autre terme séparons les mouvements électroniques, de vibration et de rotation et négligeons le couplage entre la rotation et la vibration. La fonction d'onde vibronique Φ_{evr} s'écrit :

$$\Phi_{evr} = \Phi_e \Phi_v \Phi_r \quad (1.92)$$

Des interactions entre les moments magnétiques des électrons ainsi que les moments magnétiques des noyaux avec le champ intramoléculaire nommées spin électronique (se) et spin nucléaire (sn) resp. doivent être prises en compte donc la fonction d'onde totale Φ_{tot} s'écrit :

$$\Phi_{tot} = \Phi_{se} \Phi_{sn} \Phi_e \Phi_v \Phi_r \quad (1.93)$$

Le moment électrique dipolaire n'agit pas sur les fonctions de spin électronique ni sur celles de spin nucléaire :

$$\langle \Phi'_{tot} | M_f | \Phi''_{tot} \rangle = \langle \Phi'_{se} | \Phi''_{se} \rangle \langle \Phi'_{sn} | \Phi''_{sn} \rangle \sum_{\alpha} \langle \Phi'_r | \lambda_{f\alpha} | \Phi''_r \rangle \langle \Phi'_v \Phi'_e | \mu_{\alpha} | \Phi''_v \Phi''_e \rangle \quad (1.94)$$

Avec $\lambda_{f\alpha}$ ne dépend pas que de la rotation, μ_{α} des coordonnées des électrons et des noyaux. Par intégration sur les coordonnées électroniques on peut réécrire :

$$\langle \Phi'_{tot} | M_f | \Phi''_{tot} \rangle = \langle \Phi'_{se} | \Phi''_{se} \rangle \langle \Phi'_{sn} | \Phi''_{sn} \rangle \sum_{\alpha} \langle \Phi'_r | \lambda_{f\alpha} | \Phi''_r \rangle \langle \Phi'_v | \mu_{\alpha}(e', e'') | \Phi''_v \rangle \quad (1.95)$$

où le terme $\mu_{\alpha}(e', e'')$ ne dépend plus que des coordonnées des coordonnées nucléaires. il peut être exprimé en fonction des coordonnées normales de vibration Q_i sous la forme :

$$\mu_{\alpha}(e', e'') = \mu_{\alpha}^{eq}(e', e'') + \sum_i \left. \frac{\partial \mu_{\alpha}(e', e'')}{\partial Q_i} \right|_{eq} Q_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \left. \frac{\partial^2 \mu_{\alpha}(e', e'')}{\partial Q_i \partial Q_j} \right|_{eq} Q_i Q_j + \dots \quad (1.96)$$

Le premier terme appelé est le moment dipolaire électrique permanent lorsque $\Phi''_e =$

D_2	E	C_2^a	C_2^b	C_2^c	K_a	K_c
A	1	1	1	1	pair	pair
B_a	1	1	-1	-1	pair	impair
B_b	1	-1	1	-1	impair	impair
B_c	1	-1	-1	1	impair	pair

Tableau 1.2 – Table de caractère du groupe D_2 . Parité des nombres quantiques K_a et K_c

Φ'_e , les autres termes sont les moments de transition induits dus à l'anharmonicité électrique. Pour qu'une transition entre deux niveaux rotationnels soit possible, il faut obéir à certaines conditions. Ces dernières portent le nom de règles de sélection. Une transition moléculaire est observable si la probabilité de transition qui la caractérise est non nulle. Le moment dipolaire d'une molécule interagit avec l'onde électromagnétique lors de l'absorption ou de l'émission de radiation par celle-ci. En raison de l'orthogonalité des fonctions d'onde, on peut obtenir les règles de sélection sur les nombre quantique de spin nucléaire I et le spin électronique S selon :

$$\langle \Phi'_{se} | \Phi''_{se} \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \Phi'_{se} = \Phi''_{se} \Leftrightarrow \Delta S = 0 \quad (1.97)$$

et

$$\langle \Phi'_{sn} | \Phi''_{sn} \rangle \neq 0 \Leftrightarrow \Phi'_{sn} = \Phi''_{sn} \Leftrightarrow \Delta I = 0 \quad (1.98)$$

Dans le cas de la rotation, les transition de rotation pure ont lieu au sein d'un même niveau électronique et d'un même niveau de vibration. Dans ce cas la molécule doit posséder un moment dipolaire électrique permanent avec une composante non-nulle sur au moins un de ses axes d'inertie. L'élément de matrice associé s'écrit sous la forme :

$$\langle \Phi'_v | \Phi''_v \rangle \sum_{\alpha} \langle \Phi'_r | \lambda_{f\alpha} | \Phi''_r \rangle \mu_{\alpha}^{eq}(e', e'') \neq 0 \quad (1.99)$$

Pour déterminer les conditions pour lesquelles $\langle \Phi'_r | \lambda_{f\alpha} | \Phi''_r \rangle$ est non-nul, il faut analyser le comportement des fonctions $|J, K\rangle$ par rapport aux opérations de symétrie du groupe ponctuel D_2 suivant le tableau 1.2 En résumé, les règles de sélection des transitions rotationnelles permises pour une toupie asymétrique sont données dans le tableau 1.3.

On peut alors définir d'après ces règles la présence de 3 bandes P ($\Delta J = -1$), Q ($\Delta J = 0$) et R ($\Delta J = +1$) en plus on considère la parité de K_a et K_c pour une toupie asymétrique et les composantes du moment dipolaire selon les trois axes a, b et c.

Dans le cas de la vibration dans un état électronique donné, c'est une variation du mo-

ΔK_a	ΔK_c	type de bande
pair	impair	a
impair	impair	b
impair	pair	c

Tableau 1.3 – Règles de sélection des transitions rotationnelles permises sur les nombres quantiques K_a et K_c

ment dipolaire électrique induit en fonction de la coordonnée normale qui donne l'élément de matrice non-nul et donc les transitions vibrationnelles permises. Pour les transitions fondamentales $v_i \leftarrow 0$ c'est la première dérivée non-nulle qui donne les transitions permises $\Delta v_i = \pm 1$, et pour les harmoniques et bandes de combinaison, ce sont des dérivées d'ordre supérieur $\Delta v_i = \pm 2, 3, 4, \dots$. Traduit en symétrie, cela revient à dire que l'élément de matrice sera non-nul si le comportement de l'opérateur μ_a a la même symétrie qu'une des translations T_i ($i = a, b, c$) du groupe ponctuel de la molécule.

Chapitre 2

Méthodes de calcul de chimie quantique

2.1 Introduction aux calculs de chimie quantique

L'objectif de ce chapitre est de présenter une notion générale sur les calculs de chimie quantique utilisés durant ma thèse. Ils ont pour but de faciliter l'analyse des spectres microondes et d'avoir un ensemble de paramètres moléculaires qui sert à la comparaison et à la discussion avec les résultats expérimentaux. De nombreux ouvrages [23] [24] [25] sont disponibles, ils décrivent en détails ces méthodes de calculs de chimie quantique. Je présente ici en tant qu'utilisateur un résumé des méthodes utilisées dans ma thèse. Celles-ci permettent de simuler et modéliser numériquement des effets qui peuvent apparaître avant de passer à l'instrument technique pour effectuer l'expérience.

De nos jours ces calculs ont plusieurs domaines d'application on cite parmi lesquels :

- Les structures moléculaires : les distances de liaisons, angles et angles diédraux.
- Les énergies des molécules et les états de transitions : par exemple les conformères les plus stables d'une molécule.
- La réactivité chimique et la vitesse d'une réaction
- la surface d'énergie potentielle.
- Les spectres IR, UV, RMN et microondes.
- Les fréquences vibrationnelles harmoniques et anharmoniques.

Les outils des calculs de chimie quantiques sont nombreux et ils possèdent plusieurs méthodes à leur disposition. Les principaux outils disponibles appartiennent à cinq grandes catégories comme décrit ci-dessous.

La mécanique moléculaire (MM) est basée sur un modèle -physique classique- d'une molécule comme une collection de boules (atomes) maintenus ensemble par des ressorts (liaisons). Si nous connaissons les longueurs de chaque liaison et les angles entre eux, et la quantité d'énergie qu'il faut pour étirer et plier les ressorts, nous pouvons calculer l'énergie d'une collection donnée de balles et de ressorts (une molécule). À savoir que pour une molécule donnée, il faut changer sa géométrie pour trouver la plus basse énergie qui nous permet d'optimiser la géométrie. Ces calculs sont rapides.

Les calculs *ab initio* sont basés sur la résolution de l'équation de Schrödinger. Cette équation décrit le comportement des électrons d'une molécule, en donnant l'énergie de la molécule et la fonction d'onde pour chaque configuration. La fonction d'onde est une fonction mathématique qui peut être utilisée pour calculer la distribution des électrons. L'équation de Schrödinger ne peut pas être résolue exactement pour toute molécule qui possède plus d'un électron. Ainsi plusieurs approximations sont utilisées. Quel que soit son niveau, un calcul *ab initio* est basé uniquement sur la théorie physique de base (mécanique quantique). Ces calculs sont très précis mais relativement lents et coûteux.

Les calculs *semi-empiriques* (S-E). Ces calculs sont aussi basés sur la résolution

de l'équation du Schrödinger. Cependant, des approximations sont utilisées dans la résolution, et les intégrales très complexes qui doivent être calculés dans la méthode *ab initio* ne sont pas réellement évaluées dans les calculs S-E. C'est un mélange de la théorie et de l'expérience. En d'autres termes cette méthode est basée sur l'équation de Schrödinger, mais paramétré avec des valeurs expérimentales. Ces calculs sont moins rapides que les calculs (MM) mais plus rapides que les calculs *ab initio*.

Les calculs de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont comme les calculs *ab initio* et S-E, basés sur l'équation de Schrödinger. Cependant, contrairement aux deux autres méthodes, les méthodes DFT n'utilisent pas une fonction d'onde mais dérivent plutôt la distribution électronique (fonction de la densité électronique) directement. Une fonctionnelle est une entité mathématique liée à une fonction. Les calculs DFT sont généralement plus rapides que les calculs *ab initio*, mais plus lents que les calculs S-E.

Les calculs de la dynamique moléculaire appliquent les lois du mouvement aux molécules. Ainsi, elle peuvent simuler par exemple le mouvement d'une enzyme quand elle change de forme durant sa liaison avec un substrat.

Ces calculs de chimie quantique sont effectués au moyen d'un ensemble fini de fonctions de base qui seront détaillées dans la suite.

2.2 La méthode de Hartree-Fock

Plusieurs livres [26] [25] traitent en détails cette méthode. Toutes les méthodes qui vont être exposées sont basées sur la méthode de Hartree-Fock.

L'approximation de Born-Oppenheimer (Chapitre 1) est utilisée dans toutes les approches développées dans la suite. La complexité de l'équation de Schrödinger vient de la présence du terme d'interaction potentiel électron-électron V_{ee} . Une solution consiste à introduire les orbitales moléculaires. Dans ce cas des hypothèses sont faites : premièrement la prise en compte de la corrélation électronique dans la méthode de calcul et deuxièmement l'espace actif de mouvement des électrons dans la base. La qualité de la solution de l'équation de Schrödinger dépend de trois facteurs :

- La forme du Hamiltonien \hat{H} .
- La forme de la fonction d'onde Ψ .
- La technique numérique pour résoudre l'équation.

Si on néglige le terme potentiel coulombien V_{ee} , le Hamiltonien \hat{H} peut s'écrire comme une somme d'opérateurs monoélectroniques $\hat{h}(\vec{r})$ sous la forme :

$$\hat{H} = \sum_{r=1}^N \hat{h}(\vec{r}) \quad (2.1)$$

N représente le nombre total d'électrons du système et \vec{r} est le vecteur position. Le Hamiltonien monoélectronique est défini par un terme d'énergie cinétique et un autre d'énergie potentielle d'interaction électron-noyau V_{ne} . La fonction d'onde totale Ψ peut être écrite sous la forme d'un produit de fonctions monoélectroniques $\Phi_i(r)$, chacune d'entre elles ne dépend que des coordonnées r d'un électron :

$$\Psi = \prod_{i=1}^n \Phi_i(\vec{r}_i) = \Phi_1(\vec{r}_1) \cdot \Phi_2(\vec{r}_2) \cdot \dots \cdot \Phi_{n-1}(\vec{r}_{N-1}) \Phi_n(\vec{r}_N) \quad (2.2)$$

n représente le nombre total de fonctions mono-électroniques $\Phi_i(\vec{r}_i)$, et N le nombre d'électrons. Il faut noter que $n \neq N$ car nous pouvons rajouter des orbitales virtuelles. Cette approximation de particules-indépendantes est proposée par Hartree [27] [28] [29] où la fonction d'onde est un produit d'orbitales moléculaires qui contient l'information de spin (orthonormales), ou plus simple spin-orbitales. Du point de vue de la physique, cette approximation n'est pas bonne parce qu'on néglige totalement les interactions électron-électron du potentiel V_{ee} . L'approximation de Hartree a été corrigée par Fock [30] qui a montré que la fonction d'onde de Hartree ne satisfait pas au principe de Pauli où cette fonction doit être antisymétrique. Il a aussi montré que par des additions et soustractions appropriées de toutes les permutations des produits de type Hartree, on peut construire une fonction qui ait la propriété exigée par le principe d'exclusion (applicable aux fermions). Fock a proposé l'opérateur éponyme qui s'écrit en unités atomiques, sous la forme :

$$\hat{F}(\vec{r}) = -\frac{\Delta_r}{2} + \sum_{\mu=1}^M \left(-\frac{Z_\mu}{r_{\mu r}} \right) + V^{HF}(\vec{r}) \quad (2.3)$$

avec $V^{HF}(\vec{r}) = \sum_{s \neq r}^N \frac{1}{r_{rs}}$ est le potentiel de l'interaction électron-électron.

Ensuite, Slater a remarqué que la fonction résultante est un simple déterminant d'une matrice normalisé, portant son nom "le déterminant de Slater" [31] qui représente une fonction d'onde de ce système à N électrons dans la représentation des spin-orbitales, dans lequel chaque électron est soumis à un potentiel créé par les $N-1$ autres électrons. Le déterminant de Slater s'écrit sous la forme :

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Phi_1(\vec{r}_1) & \Phi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_1) \\ \Phi_1(\vec{r}_2) & \Phi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_2) \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \cdot & \cdot & \cdot & \cdot \\ \Phi_1(\vec{r}_N) & \Phi_2(\vec{r}_N) & \dots & \Phi_n(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (2.4)$$

où $\langle \Phi_i | \Phi_j \rangle = \delta_{ij}$, avec $\delta_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 0 & i \neq j \end{cases}$ est le symbole de Kronecker. Les orbitales

sont normalisées par $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ et orthogonales entre elles. La détermination des fonctions $\Phi_i(\vec{r}_i)$ se fait en utilisant la formulation variationnelle. L'avantage de cette formulation est qu'une erreur du premier ordre sur la fonction d'onde n'entraîne qu'une erreur du deuxième ordre sur l'énergie. Pour calculer l'énergie de l'état fondamental, on étudie le système à 0 K, de sorte que parmi tous les états stationnaires du système on s'intéresse principalement à l'état fondamental d'énergie E_0 . L'énergie de l'état fondamental E_0 s'écrit sous la forme :

$$E^{HF} = \langle \psi^{HF} | H | \psi^{HF} \rangle \quad (2.5)$$

En utilisant l'expression de l'équation 2.2 et en prenant en compte le principe de Slater-Condon, on peut écrire l'énergie en fonction des spin-orbitales de la façon suivante :

$$\langle \Psi^{HF} | H^{HF} | \Psi^{HF} \rangle = \sum_{i=1}^{n/2} 2I_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (2.6)$$

n représente le nombre total des orbitales $\Phi_i(r)$ et la somme va de $i=1$ à $n/2$ car dans le cadre d'un système à couche fermée, chaque orbitale est occupée par deux électrons. I_i représente l'intégrale monoélectronique, J_{ij} est l'intégrale Coulombienne, K_{ij} est l'intégrale d'échange. Elles sont définies par :

$$I_i = \langle \Phi_i(\vec{r}') | \hat{h}(\vec{r}') | \Phi_i(\vec{r}') \rangle \quad (2.7)$$

$$J_{ij} = \langle \Phi_i(\vec{r}') \Phi_j(\vec{s}') | \frac{1}{r'_{rs}} | \Phi_i(\vec{r}') \Phi_j(\vec{s}') \rangle \quad (2.8)$$

$$K_{ij} = \langle \Phi_i(\vec{r}') \Phi_j(\vec{s}') | \frac{1}{r'_{rs}} | \Phi_j(\vec{r}') \Phi_i(\vec{s}') \rangle \quad (2.9)$$

Les équations de Hartree-Fock se définissent comme :

$$\hat{F}(r) \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad \text{avec } i = 1, n/2 \quad (2.10)$$

\hat{F} est l'opérateur de Fock qui est défini par :

$$\hat{F}(\vec{r}') = \hat{h}(\vec{r}') + \sum_{i=1}^{n/2} \left(2\hat{J}_i(\vec{s}') - \hat{K}_i(\vec{s}') \right) \quad (2.11)$$

où $\hat{h}(r)$ est l'opérateur mono-électronique, J_i est l'opérateur Coulombien, qui décrit l'interaction d'un électron avec les (N-1) autres électrons, et K_i est l'opérateur d'échange dont l'interprétation n'est pas simple en raison de la condition d'antisymétrie de la fonction d'onde. L'action de \hat{J}_i et \hat{K}_i est définie par :

$$J_i(\vec{s}) |\Phi_j(\vec{s})\rangle = \left\langle \Phi_i(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r}'_{rs}|} \right| \Phi_j(\vec{s}) \right\rangle |\Phi_j(\vec{s})\rangle \quad (2.12)$$

$$K_i(\vec{s}) |\Phi_j(\vec{s})\rangle = \left\langle \Phi_i(\vec{r}') \left| \frac{1}{|\vec{r}'_{rs}|} \right| \Phi_j(\vec{r}') \right\rangle |\Phi_j(\vec{s})\rangle \quad (2.13)$$

Les équations Hartree-Fock forment un système d'équations couplées qui doivent être résolues simultanément. Elles sont résolues par des méthodes itératives appelées SCF (Self Consistent Field en anglais) [32]. Une première itération pour construire l'opérateur de Fock utilise un jeu d'orbitales d'essai ϕ_i , une fois diagonalisé, il va donner un nouveau jeu d'orbitales ϕ'_i . Le processus d'itération est utilisé afin que la convergence soit satisfaite sur l'énergie et que la fonction d'onde soit obtenue. Le problème de la méthode Hartree-Fock est le traitement insuffisant de la corrélation électronique. Donc cette méthode ne permet pas de trouver l'énergie exacte mais toujours une énergie supérieure à l'énergie exacte non-relativiste. Cela résulte du fait que d'une part la corrélation électronique des électrons de spins opposés n'est pas prise en compte et d'autre part les électrons de même spin sont traités partiellement par la fonction d'onde électronique antisymétrique (les électrons s'approchent trop ce qui surestime la répulsion électron-électron).

2.3 La théorie des perturbations Møller-Plesset (MPn)

La méthode de Møller-Plesset [33] propose un traitement de la corrélation électronique. Elle est basée sur la théorie générale des perturbations Rayleigh-Schrödinger [34] ($\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda\hat{V}$) qui suppose connues les solutions d'un Hamiltonien \hat{H}_0 qui est une approximation de \hat{H} . Dans le cas particulier de la méthode Møller-Plesset, \hat{H}_0 est défini comme la somme des opérateurs Fock monoélectroniques qui s'écrit sous la forme :

$$\hat{H}_0 = \sum_i^n \hat{F}(\vec{r}') \quad (2.14)$$

et la perturbation :

$$\hat{V} = \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{|\vec{r}'_{ij}|} - \sum_i^n V^{HF}(\vec{r}') \quad (2.15)$$

Donc on peut écrire l'expression de l'énergie corrigée d'ordre zéro correspondant à la somme des énergies orbitales sous la forme :

$$E_i^{(0)} = \left\langle \Phi_i^{(0)} \left| \hat{H}_0 \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle = \sum_{is} n_{is} \epsilon_i^s \quad \text{avec} \quad \left\langle \Phi_i^{(0)} \left| \Phi_i^{(0)} \right\rangle = 1 \quad (2.16)$$

De la même façon on peut obtenir la correction d'ordre 1 sous la forme :

$$E_i^{(1)} = \left\langle \Phi_i^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle \quad (2.17)$$

L'énergie totale obtenue au premier ordre est la somme des deux énergies $E_i^{(0)} + E_i^{(1)}$ qui correspond à l'énergie de Hartree-Fock E_i^{HF} . Une première correction est obtenue à l'ordre 2 :

$$E_i^{(2)} = \sum_{i \neq j} \frac{\left| \left\langle \Phi_j^{(0)} \left| \hat{V} \right| \Phi_i^{(0)} \right\rangle \right|^2}{E_i^{(0)} - E_j^{(0)}} \quad (2.18)$$

Donc pour l'ordre 2 l'énergie corrigée est la somme $E_i^{(2)} + E_i^{(HF)}$. L'énergie totale ainsi calculée sera toujours inférieure à l'énergie HF. Cette méthode est notée MP2, mais bien sûr on peut prendre en compte des corrections perturbatives d'ordre supérieur 3,4,... notées MP3, MP4,... On écrit d'une façon générale l'expression de l'énergie sous la forme :

$$E^{(MPn)} = E^{HF} + \sum_{n \geq 2} E^n \quad (2.19)$$

Dans le cas de MP2, la corrélation de paires est un peu exagérée, tandis que MP3 introduit des corrections à la corrélation de paires par un couplage des excitations doubles. Concernant MP4 elle introduit des effets de relaxations des orbitales (par les excitations simples, S), des effets de corrélation à triple-électron (par les excitations triples, T) et des effets de corrélation à quatre-électrons découplés (par les excitations quadri, Q) etc. Il n'est pas possible de confirmer que l'augmentation de l'ordre de la perturbation améliore les résultats de calcul. Mais au contraire quelques études montrent que la série de perturbation ne converge pas dû à des oscillations dans les résultats [35] [36]. De plus elles recommandent de limiter l'utilisation de cette théorie à la méthode MP2 et si nécessaire de corriger les résultats en utilisant un calcul cluster couplé [37]. Dans nos études on a utilisé la méthode MP2 qui nous a donné des très bons résultats sans recourir aux corrections cluster, afin d'éviter des temps de calcul trop élevés.

2.4 Théorie de la fonctionnelle de la densité-DFT

Les méthodes précédentes décrivent un système à N électrons en recherchant une approximation de la fonction d'onde exacte. Le désavantage de ces calculs est qu'ils sont très coûteux en temps et en mémoire CPU, notamment dans le cas où on étudie des gros systèmes comme les agrégats. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT : Density Functional Theory en anglais) décrit un système en considérant la densité comme variable de base. Le système à N électrons est étudié dans l'espace $\rho(\vec{r})$, qui est de dimension 3 au lieu de l'espace de dimension $3N$ de la fonction d'onde Ψ_{elec} . En 1927 L. H. Thomas [38] et E. Fermi [39] ont été les premiers à exprimer l'énergie en fonction de la densité. Dans leur modèle, les interactions électroniques sont traitées classiquement et l'énergie cinétique est calculée en supposant la densité électronique homogène. En 1930 Dirac [40] a amélioré ce modèle avec un terme d'échange qui ne permet pas de rendre compte de la stabilité des molécules vis à vis des dissociations. Le modèle basé sur l'étude d'un gaz uniforme, amélioré avec un potentiel local a été proposé par Slater [41] un peu plus tard. Cette méthode, appelée Hartree-Fock-Slater ou X_α , a été essentiellement utilisée en physique du solide. Mais la DFT a véritablement débuté avec les théorèmes fondamentaux de Hohenberg et Kohn [42] en 1964, qui établissent une relation fonctionnelle entre l'énergie de l'état fondamental et sa densité.

2.4.1 Principe de la théorie

Le premier théorème de Hohenberg et Kohn montre simplement que la densité $\rho(\vec{r})$ est la seule fonction nécessaire pour obtenir toutes les propriétés électroniques d'un système dans son état fondamental. La densité électronique fixe également le nombre d'électrons n du système via la condition :

$$n(\vec{r}) = \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.20)$$

où $\rho(\vec{r})$ est la densité électronique et r les coordonnées des électrons. Elle est définie par :

$$\rho(\vec{r}) = \int |\Psi(\vec{r})|^2 d\vec{r} \quad (2.21)$$

$\psi(\vec{r})$ est la fonction d'onde électronique solution de l'équation de Schrödinger électronique (équation 1.13). La densité électronique totale peut être donnée en fonction des

densités de spin ρ_α et ρ_β sous la forme :

$$\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r}) \quad (2.22)$$

L'énergie électronique est donc une fonctionnelle de la densité et sera notée $E[\rho]$. Les calculs effectués seront donc similaires pour les systèmes à couches ouvertes et les systèmes à couches fermées. L'énergie est décomposé en trois parties :

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{Ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.23)$$

Où :

- $T[\rho]$ est l'énergie cinétique.
- $E_{Ne}[\rho]$ est l'énergie de l'interaction électron-noyau.
- $E_{ee}[\rho]$ est celle de l'interaction électron-électron

Le dernier terme peut être décomposé en deux autre termes :

- Un terme de Coulomb $J[\rho]$.
- Un terme d'échange $K[\rho]$.

L'interaction noyau-électron $E_{Ne}[\rho]$ et le terme d'interaction de Coulomb $J[\rho]$ sont donnés par les expressions suivantes :

$$E_{Ne}[\rho] = \sum_a \int \frac{Z_a \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_a - \vec{r}|} d^3 \vec{r} \quad (2.24)$$

et

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3 \vec{r} d^3 \vec{r}' \quad (2.25)$$

On peut obtenir l'énergie $E_{Ne}[\rho]$ à partir du potentiel $V_{Ne}[\vec{r}]$ par la formule :

$$E_{Ne}[\rho] = \int \rho(\vec{r}) V_{ne}(\vec{r}) d^3 \vec{r} \quad (2.26)$$

Pour déterminer les autres termes de l'expression de $E[\rho]$, Kohn et Sham [43] ont avancé l'idée de construire un gaz de n électrons sans interaction, définis par leurs orbitales $\Phi_i(r)$. La densité électronique est donnée par la relation :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_i^N |\Phi_i(\vec{r})|^2 \quad (2.27)$$

L'énergie cinétique de Kohn-Sham $T_s[\rho]$, dans le système d'électrons sans interactions, a pour expression :

$$T_s[\rho] = \sum_i^N \langle \Phi_i | \frac{\rho^2}{2} | \Phi_i \rangle \quad (2.28)$$

L'expression des équations de Shrödinger des électrons sans interaction du système s'écrit sous la forme :

$$\left[\frac{\rho^2}{2} + V_{eff}(r) \right] \Phi_i = \epsilon_i \Phi_i \quad (2.29)$$

où V_{eff} est le champ moyen créé par le gaz d'électrons sur un électron quelconque. On écrit l'expression de l'énergie totale de ce système sous la forme :

$$E_s[\rho] = T_s[\rho] + E_{sNe}[\rho] \quad (2.30)$$

L'énergie $E_s[\rho]$ n'est pas l'énergie totale du fait que les électrons vont interagir ensemble. De la même façon que la méthode Hartree-Fock, cette énergie correspond à 99% de l'énergie du gaz d'électrons indépendants, mais il faut inclure un terme d'interaction entre les électrons. Pour faire intervenir l'interaction des électrons dans l'équation de l'énergie, il faut la réécrire en fonction de $T_s[\rho]$ et $J[\rho]$ sous la forme :

$$E[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) + J[\rho] \quad (2.31)$$

En d'autres termes :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{Ne}[\rho] + J[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.32)$$

où $E_{xc}[\rho]$ est l'énergie de corrélation des électrons en interaction qui s'écrit :

$$E_{xc}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (E_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (2.33)$$

La première différence comporte l'énergie de corrélation cinétique et la seconde comporte aussi un terme d'échange. On peut définir le potentiel d'échange-corrélation comme étant :

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{dE_{xc}[\rho]}{d\rho(\vec{r})} \quad (2.34)$$

Le système d'équation à résoudre s'écrit sous la forme :

$$\left[\frac{\rho^2}{2} + V_{Ne}(\vec{r}) + \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3\vec{r}' + V_{xc}(\vec{r}) \right] \Phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \Phi_i \quad (2.35)$$

On définit le Hamiltonien Kohn-Sham par H_{KS} qui s'écrit :

$$H_{KS}\Phi = \epsilon_i \Phi_i \quad (2.36)$$

Les équations de Kohn-Sham ressemblent à celles de Hartree-Fock. Comme dans cette dernière, l'énergie de Kohn-Sham sera minimisée à l'aide du principe variationnel. La différence entre les deux méthodes provient du terme qui devrait permettre à la DFT d'avoir l'énergie exacte et donc toute la corrélation, ce qui n'est pas le cas dans la méthode HF, l'interaction des configurations n'étant pas décrite. La difficulté de la méthode Kohn-Sham est l'évaluation des intégrales qui ne peuvent être évaluées analytiquement car la densité intervenant dans les fonctionnelles est à une puissance fractionnaire. Les intégrales sont alors généralement évaluées sur une grille de points dans l'espace tridimensionnel.

La question qui se pose est comment peut-on exprimer $V_{xc}(\vec{r})$ sous une forme valable pour tous les systèmes. Trois catégories d'approximations ont été proposées pour décrire plus ou moins bien le terme $V_{xc}(\vec{r})$:

Approximation de la densité locale (Local Density Approximation, LDA) : La densité est traitée localement à partir d'un gaz d'électrons homogène. La densité est alors une fonction qui varie peu spatialement et l'énergie sera donnée par l'expression de Dirac [40].

Approximation du gradient généralisé (Generalized Gradient Approximation, GGA) : C'est une amélioration du modèle précédent, où on considère toujours les électrons comme un gaz. Elle contient toutefois une correction de la non homogénéité et les énergies d'échange-corrélation ne sont plus uniquement des fonctionnelles de la densité, mais aussi des dérivées de la densité.

Les fonctionnelles hybrides : Ces méthodes sont plus précises, elles combinent l'échange et la corrélation obtenus par les méthodes GGA avec un certain pourcentage d'échange Hartree-Fock. Parmi ces méthodes une a été proposée qui est désignée par **B3LYP** [44] (signifie Becke-3paramètres-Lee Yang Parr) qui définit l'énergie d'échange-corrélation sous la forme :

$$E_{xc}^{B3LYP} = E_{xc}^{LSDA} + a_0(E_{\chi}^{HF} - E_{\chi}^{LDA}) + a_{\chi}(E_{\chi}^{GGA} - E_{\chi}^{LDA}) + a_c(E_c^{GGA} - E_c^{LDA}) \quad (2.37)$$

avec : $a_0 = 0.20$, $a_{\chi} = 0.72$ et $a_c = 0.81$

où a_0 , a_χ et a_c sont des coefficients optimisés pour adhérer à des données expérimentales de systèmes standards servant de tests. B3LYP est actuellement la fonctionnelle la plus utilisée en théorie DFT. Ces méthodes souffrent encore de plusieurs défauts. Ainsi les forces de dispersion ne sont pas traitées correctement, d'ailleurs on ne comprend pas toujours les bons ou les mauvais résultats.

Les fonctionnelles du Minnesota : Ces fonctionnelles sont une famille de fonctionnelles très récentes développées par le groupe de Truhlar [45] [46] appelées M06 (M06, M06-2X, M06-L, M06-HF). Ces fonctionnelles ont été paramétrisées sur un grand nombre d'espèces chimiques, et chacune d'entre elles possèdent une valeur d'échange Hartree-Fock par exemple M06 possède 27% d'échange HF, M06-2X 54% (2X pour le double d'échange), M06-HF 100% (on parle alors de fonctionnelle d'échange pur HF) tandis que M06-L est entièrement locale, sans échange HF. D'autres fonctionnelles du Minnesota existent comme M05 [47], M08 [48] et la plus récente est M11 [49]. La particularité des fonctionnelles du Minnesota est le fait d'intégrer, contrairement aux fonctionnelles décrites auparavant, une partie des interactions à moyenne distance. Celles-ci, quand elles sont regroupées avec les interactions à longue distance, sont appelées forces de dispersion. La dispersion joue un rôle très important dans les systèmes chimiques et biologiques, et de façon plus générale dans tout système pouvant donné lieu à des interactions non-covalentes comme les forces de van der Waals. Cette méthode a montré de très bonnes performances dans de nombreux domaines des calculs de chimie quantique, performances souvent meilleures que la fonctionnelle standard B3LYP.

Dans ces travaux de thèse une série de calculs ont été réalisés en utilisant les trois méthodes décrites auparavant (MP2, B3LYP et M06-2X). Il est en outre difficile de trouver des critères permettant de choisir une fonctionnelle plutôt qu'une autre. La précision de ces méthodes sera discutée dans les chapitres qui viennent, par comparaison aux résultats expérimentaux.

2.5 Fonctions et Bases atomiques

Pour décrire le mieux possible les orbitales moléculaires, on a besoin de définir une base d'orbitales. Si la base choisie est complète alors les orbitales moléculaires sont très bien décrites. Dans la réalité, il est nécessaire d'utiliser des approximations pour bien représenter les fonctions de base car les bases utilisées sont finies. Il faut bien noter que le choix de la base est très important et a une forte influence sur les ressources de calculs utilisées. Plus la base sera petite, moins les ressources nécessaires pour calculer les intégrales seront importantes. D'autre part, l'utilisation d'une base moins précise pour décrire les orbitales moléculaires peut aboutir à de mauvais résultats. Il existe plusieurs

types de bases utilisés dans les calculs de chimie quantique. Dans le cadre de ce travail on présente les bases utilisées pour réaliser nos calculs de chimie quantique pour l'intérêt spectroscopique.

2.5.1 Fonctions de base

L'équation de fonctions de bases 2.4 exprime les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire de fonctions à un électron inconnues. Pour les systèmes atomiques et moléculaires, ou les agrégats, il est convenable de définir un ensemble particulier de fonctions de bases pour chaque noyau qui dépende seulement de la charge nucléaire. Ces fonctions sont généralement centrées sur le noyau et ont une certaine ressemblance avec les orbitales atomiques, d'où leur appellation, bien qu'elles ne soient pas solution du problème atomique. Dans la littérature, cette décomposition porte le nom anglais Linear Combination of Atomic Orbitals (LCAO). Deux types de fonctions de bases sont utilisées dans nos jours sont :

- Orbitales de type Slater (STO) [50]
- Orbitales de type Gaussiennes (GTO) [51] [52]

Les STO sont introduites par Slater en 1930, elles sont décrites par :

$$\zeta_i(\xi, n, l, m; r, \theta, \phi) = N_{nlm,\xi} |r - A|^{n-1} e^{-\xi|r-A|} Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (2.38)$$

où $N_{nlm,\xi}$ est une constante de normalisation, l'exposant radial ξ caractérise la taille, θ , ϕ sont les coordonnées sphériques, $Y_{lm}(\theta, \phi)$ est la partie angulaire appelée harmonique sphérique du moment cinétique, la forme de STO est décrite par l'harmonique sphérique correspondante à l et m . n , l et m sont les nombres quantiques principaux, de moment angulaire orbital et magnétique respectivement. Finalement $A = (A_x, A_y, A_z)$ est le centre. On peut remarquer que les STO ont des sommets au noyau, et s'affaiblissent exponentiellement, comme les vraies fonctions d'ondes atomiques. Malheureusement les intégrales de ce type de fonctions coutent très cher en temps de calcul.

Les GTO ont été proposées par Boys et McWeeny [52] [51] en 1950. Ce sont des fonctions sphériques dont la forme est exponentielle en $e^{-\alpha r^2}$ à la place de $e^{-\xi r}$ ce qui va permettre de surmonter la difficulté de traitement numérique des STO. L'avantage de ces fonctions est la possibilité de faire le calcul des intégrales mono- et bi-électroniques d'une manière analytique. En pratique et pour facilité le calcul des intégrales, on utilise les GTO dans un système cartésien. Les fonctions gaussiennes s'écrivent sous la forme :

$$g(\alpha, a, b, c; r) = N_{abc,\alpha} (x - A_x)^a (y - A_y)^b (z - A_z)^c e^{-\alpha|r-A|^2} \quad L = a + b + c \quad (2.39)$$

où $N_{abc,\alpha}$ est une constante de normalisation, α est un exposant radial et x , y , et z sont les coordonnées cartésiennes. a , b , et c ne sont pas des nombres quantiques, mais des exposants aux coordonnées cartésiennes. Leur somme est utilisée d'une façon similaire au nombre quantique du moment cinétique des atomes. Par exemple, on marque le type de la primitive avec (L=0) \rightarrow type s, (L=1) \rightarrow type p, (L=2) \rightarrow type d, (L=3) \rightarrow type f, ect. Pour $a = 1$, $b = c = 0$ on a une orbitale p_x . Pour trouver la forme des STO, on peut utiliser des combinaisons linéaires de plusieurs gaussiennes. Ainsi on introduit le principe de fonctions de bases contractées [53] sous la forme :

$$X^L(r) = N \sum_k^{K_A} c_k N_k (x - A_x)^{a_k} (y - A_y)^{b_k} (z - A_z)^{c_k} e^{-\alpha_k |r - A|^2} \quad (2.40)$$

où N_k sont les constantes de normalisation de chacune de primitives, N est la constante de normalisation de la contraction. K_A réfère le degré de la contraction et les coefficients c_k , les constantes de contraction, ne se modifient pas pendant le calcul, ils sont spécifiques à une base donnée. Cela réduit la charge du calcul.

2.5.2 Base double, triple, quadruple zeta

Les contractions sont obtenues en ajustant les orbitales STO, par une méthode de moindre carré. La qualité des bases dépend du nombre de contractions utilisées pour représenter une seule fonction STO. De cette manière on peut augmenter la flexibilité de la base : single-zeta (SZ), double-zeta (DZ), triple-zeta (TZ) ect. Un ensemble minimal de bases est ainsi décrit par Sz, Dz a deux contractions pour chacune des orbitales.

2.5.3 Base de John Pople

Pour une base DZ, le doublement des orbitales de cœur n'est pas nécessaire car elles sont tellement internes qu'elles ne participent pas à la liaison chimique, et ainsi ne sont pas déformées. Le groupe de Pople [54], [55] a présenté des bases dans lesquelles les orbitales de cœurs sont décrites par une combinaison linéaire de n gaussiennes et chaque orbitale de valence est décomposée en deux voire plusieurs orbitales, elles-mêmes décrites avec m et m' gaussiennes. La notation générale de ces base est n - mm' G. L'idée est d'avoir une description plus flexible des orbitales de valence par rapport aux orbitales de cœur. Un exemple d'une base de Pople est la base 6-31G.

2.5.4 Fonctions de polarisation

Pour une meilleure description de la déformation du nuage électronique de l'atome dans la molécule [56], il faut rajouter d'autres types de fonctions dans la base. Il s'agit de décrire la flexibilité de la structure électronique, car les orbitales de valence participant aux liaisons, elles sont plus délocalisées. Les fonctions de polarisation sont libellées par le symbole étoile (*). Par exemple, la base 6-31G* (ou 6-31G(d)) contient une fonction de polarisation pour les atomes autres que l'hydrogène, alors que la notation 6-31G** (ou 6-31G(d,p)) indique une orbitale rajoutée sur tous les atomes, hydrogène compris.

2.5.5 Fonctions diffuses

Pour des systèmes à liaisons hydrogènes et pour les anions, il est nécessaire d'utiliser des fonctions avec des exposants très faibles, donc des orbitales très diffuses. Les fonctions diffuses sont incluses par une fonction s et un jeu de fonctions p sur tous les atomes, ce qui permet aux électrons de bouger dans un espace actif plus étendu. Il suffit de rajouter aux bases de Pople un + pour avoir une fonction de diffuse. Par exemple, la base 6-31+G est une base où on a rajouté des orbitales diffuses sur tous les atomes sauf l'hydrogène. La base 6-31++G contient des fonctions diffuses pour tous les atomes.

2.5.6 Bases corrélation consistant

Ces bases ont été définies par Dunning [57] qui utilisent des bases de type *correlation consistent and polarized valence n-zeta* en anglais. Ces bases sont notées par exemple cc-pVTZ. Ces bases peuvent être améliorées en ajoutant des fonctions diffuses et les bases résultantes sont notées aug-cc.. (aug-cc-pVTZ par exemple).

2.6 Méthodologie

Pour étudier un système donné, on va suivre une série d'étapes :

1. Construction de la molécule en utilisant le logiciel Chemcraft [58].
2. Un simple calcul HF est lancé en utilisant le logiciel Gaussian 09 [59] qui permet d'avoir une géométrie de départ pour chaque conformère.
3. Réutilisation de la géométrie calculée au niveau HF pour lancer un calcul DFT et *ab initio* en utilisant les méthodes B3LYP et/ou M06-2X et MP2 respectivement avec les bases 6-31++G(d,p) et/ou 6-31++G(2df,p) dans l'ordre, afin d'obtenir des paramètres moléculaires qui vont être utilisés pour préparer les expériences

et comparer avec les constantes de l'état fondamental obtenues par spectroscopie microonde.

4. Calcul de la structure moléculaire avec la méthode MP2/aug-cc-pVTZ qui va être utilisée et comparée avec la structure déterminée à partir des données expérimentales.
5. Les ensembles des paramètres calculés sont un point de départ pour étudier une molécule avec la spectroscopie microonde. Ils sont utilisés pour faire une prédiction du spectre théorique qui va nous aider à trouver les transitions expérimentales et de déterminer ensuite les paramètres de l'état fondamental.

2.7 Conclusion

Les méthodes de la chimie quantique sont des outils indispensables pour décrire les structures électroniques et géométriques des molécules en phase gazeuse. Les études théoriques en phase gazeuse ont été commencées par la méthode HF et après avec les méthodes *ab initio* où la corrélation électronique est incluse pour mieux décrire le système. La fonctionnelle de la densité a été toujours utilisée comme une méthode rapide, son avantage est le coût de calcul qui est faible. La fiabilité des résultats obtenus est bonne dans la plupart des cas, par comparaison aux résultats expérimentaux. Ces méthodes ont été utilisées avec le code Gaussian 09 pour optimiser la géométrie du système. Tout d'abord un calcul HF est lancé pour obtenir une géométrie de départ utilisé pour les calculs post Hartree-Fock (MP2) et des calculs DFT (B3LYP et M06-2X). Les résultats obtenus par calcul de chimie quantique seront comparés dans les chapitres suivants avec les résultats expérimentaux et cette comparaison montre la fiabilité des calculs utilisés.

Chapitre 3

Le dispositif expérimental

3.1 Introduction

Le but de ce chapitre est de présenter au lecteur le spectromètre microonde à transformée de Fourier (SIMO) de Lille, que j'ai utilisé durant ma thèse. Le premier spectromètre à transformée de Fourier a été construit par le groupe de Flygare [60] en 1976. Il est basé sur la théorie développée par McGruk et al. [61] travaillant dans le même groupe. Ce spectromètre couvrait une région de 4 à 8 GHz et les impulsions microonde ont été créées à l'aide d'une source de type Klystron et un interrupteur périodique. Une difficulté avait été rencontrée par le groupe pour mettre au point un convertisseur analogique digital couplé à un moyenneur rapide. En 1980, Balle et Flygare [62] couplent la technique d'impulsions microondes à une cavité Pérot-Fabry et à un jet supersonique. Plus tard en 1986 H. Dreizler [63] a publié un article sur un spectromètre à transformée de Fourier très performant tout en utilisant un échantillonneur/moyenneur rapide. A partir de ce moment de nombreux groupes ont commencé à monter leur spectromètre à transformée de Fourier en se basant sur les articles déjà cités. A Lille, le laboratoire PhLAM a bénéficié de l'expertise de H. Dreizler, pour développer une instrumentation au meilleur état de l'art avec S. Kassi, D. Petitprez, G. Sedes, D. Jegouso et T. Huet.

3.2 Le spectromètre à impulsions micro-ondes couplé à un jet supersonique

La spectroscopie microonde à transformée de Fourier consiste à étudier sur un fond noir des molécules mélangées et diluées dans un gaz porteur (inerte), qui sont introduites à l'aide d'un injecteur par un petit orifice dans une cavité résonante Pérot-Fabry maintenue sous vide à l'aide d'un système de pompage afin de créer un jet supersonique. Une brève impulsion microonde est utilisée pour polariser l'ensemble de molécules, et on enregistre la réponse amplifiée du gaz à cette impulsion en fonction du temps puis par une transformée de Fourier on obtient le spectre en fréquence de la molécule étudiée (Figure 3.1). En d'autres termes deux phases sont nécessaires pour accomplir l'expérience : la phase d'excitation et la phase de détection

Pour une description plus détaillée la référence [63] peut être consultée. Concernant les spectromètres de Lille le lecteur pourra consulter le manuscrit de thèse de S. Kassi [64], le manuscrit d'HDR de D. Petitprez [65], et la référence [66].

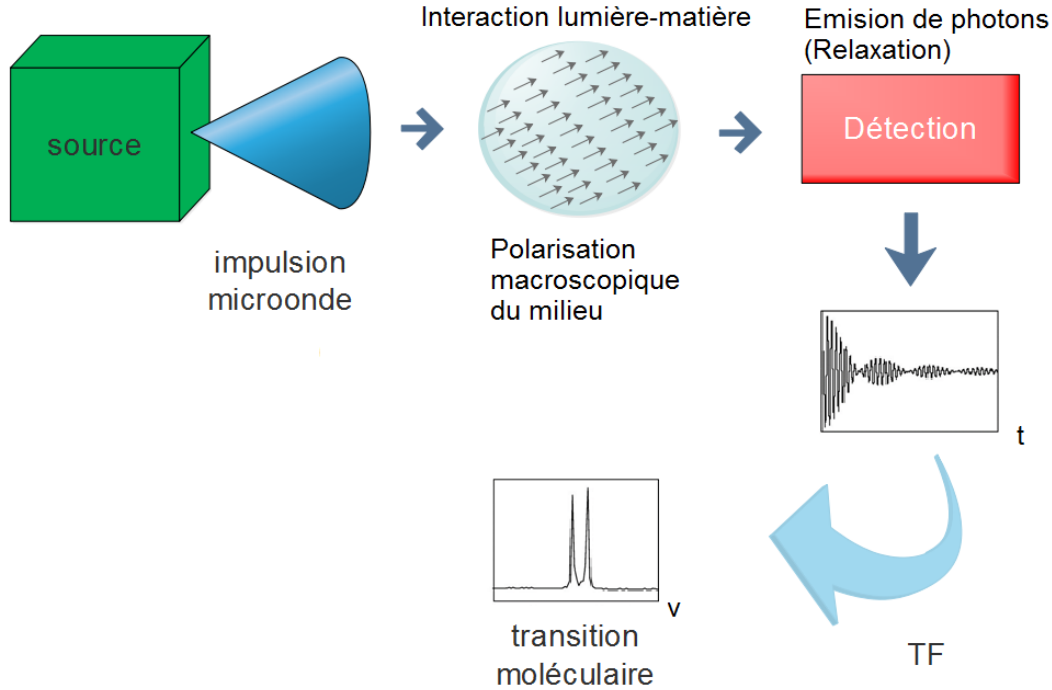


Figure 3.1 – Principe du spectromètre microonde à transformée de Fourier illustré par un schéma simplifié.

3.2.1 Le principe physique de base

3.2.1.1 La phase d'excitation

Supposons un gaz de molécules qui a un moment dipolaire permanent $\vec{\mu}$ comme étant un ensemble de systèmes quantiques à deux niveaux d'énergie isolés, ε_i et ε_f ($\varepsilon_f - \varepsilon_i = \hbar\omega_0$). Sous l'effet d'une brève impulsion microonde de fréquence $\frac{\omega_0}{2\pi}$ d'amplitude E_0 qui interagit avec le gaz, la polarisation macroscopique P et la population n du gaz formé de N molécules oscillent en fonction du temps t de la manière suivante :

$$\begin{cases} n(t) = n_0 \cos(\Omega t) \\ P(t) = -i\mu n_0 \sin(\Omega t) \end{cases} \quad (3.1)$$

où n est le nombre de molécules interagissantes avec l'onde excitatrice et est proportionnel à la différence de population entre les deux niveaux d'énergie ε_i et ε_f , n_0 est la valeur de n à l'équilibre thermodynamique à la température d'équilibre T_0 du gaz. Ω est la pulsation de Rabi qui correspond à la fréquence de nutation des dipôles autour de l'axe défini par

le champ électrique de l'onde excitatrice et qui est définie par :

$$\Omega = \frac{\mu E_0}{\hbar} \quad (3.2)$$

L'équation 3.1 indique que pour que la polarisation soit maximale il faut que : $\sin(\Omega t) = 1$. Cela veut dire que :

$$\sin(\Omega t) = \sin\left(2k + 1\right) \frac{\pi}{2} \quad \text{avec } k \text{ entier} \quad (3.3)$$

Le premier maximum de la polarisation est atteint lorsque :

$$\Omega t = \frac{\mu E_0 t}{\hbar} = \frac{\pi}{2} \quad (3.4)$$

Cette équation est appelée condition $\frac{\pi}{2}$ et montre la relation entre l'amplitude du champ et la durée de l'impulsion microonde qui maximise la polarisation de l'ensemble des molécules. Cette durée optimale est donnée par l'équation suivante :

$$t = \frac{h}{4\mu E_0} \quad (3.5)$$

Lorsque cette condition est vérifiée, les moments dipolaires de toutes les molécules sont alignés et produisent une polarisation macroscopique maximale du gaz (voir Figure 3.2).

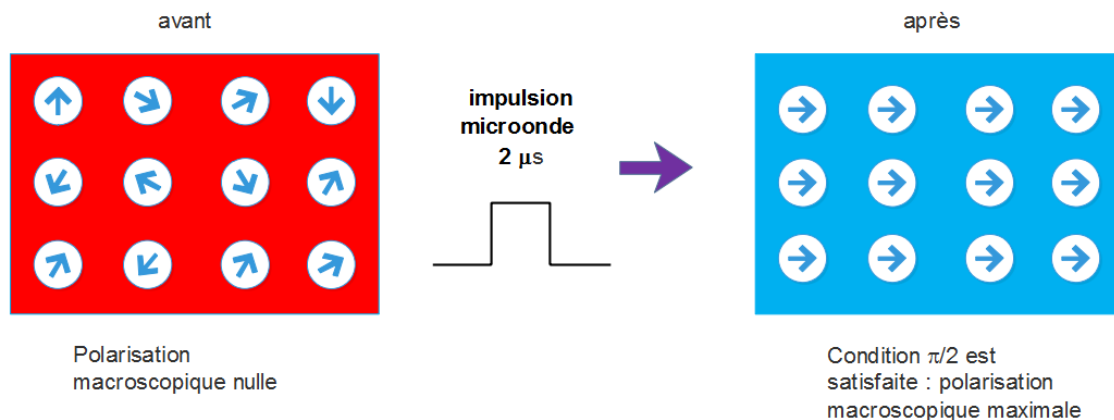


Figure 3.2 – Polarisation macroscopique du milieu avant et après l'application de l'impulsion microonde tout en vérifiant la condition du $\pi/2$ ce qui va aligner les moments dipolaires permanents de l'ensemble moléculaire en créant une polarisation macroscopique maximale.

3.2.1.2 La phase de détection

Lorsque l'impulsion microonde excitatrice est coupée, la polarisation du gaz qui est non nulle décroît exponentiellement en fonction du temps tout en oscillant à la même fréquence que l'onde excitatrice, c'est la fréquence de la transition moléculaire. Ce phénomène est appelé la précession optique et la polarisation du gaz peut s'écrire sous la forme :

$$P(t) = P_0 e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t) \quad (3.6)$$

T_2 est le temps de relaxation caractéristique du retour à zéro de la polarisation macroscopique, appelé aussi le temps de relaxation des cohérences. Sa valeur est, dans nos conditions expérimentales, de quelques centaines de microsecondes. La polarisation macroscopique du milieu oscille d'une façon sinusoïdale à la fréquence propre de la transition de rotation moléculaire excitée. Cette onde est émise à la fréquence de rotation des molécules et peut être détectée par une antenne. L'amplitude du champ reçu par l'antenne est proportionnelle à l'oscillation du dipôle macroscopique qui s'écrit sous la forme :

$$S(t) \propto P(t) = n_0 \mu e^{-\frac{t}{T_2}} \cos(\omega_0 t) \quad (3.7)$$

3.2.2 La cavité résonnante de type Pérot-Fabry

La cavité Pérot-Fabry permet d'améliorer la qualité du signal, elle joue le rôle d'un amplificateur dû au fait que la distribution d'énergie dans une cavité suit des règles bien définies. Un mode de résonance donné est une distribution spatiale du champ électromagnétique qui correspond à une fréquence de résonance. La compatibilité du mode de résonance avec la distribution du gaz dans la cavité est indispensable c'est à dire si le gaz est concentré sur l'axe de la cavité, il faut que le mode le soit aussi pour avoir une amplification effective. Puisque le gaz se trouve concentré sur l'axe de la cavité, c'est sur cet axe que doit être maximale l'amplitude du champ électrique. La cavité Pérot-Fabry est constituée de deux miroirs sphériques, identiques, en aluminium, de diamètre a et de rayon de courbure R . Ces deux miroirs se font face à une distance L , l'un est fixe et l'autre mobile géré par un moteur pas à pas, ce qui permet de changer la distance L entre les deux miroirs pour avoir la résonance à la fréquence d'excitation. Le miroir fixe comporte deux petits trous, le premier pour l'injection du gaz et l'autre pour l'antenne filaire (polarisation-détection). Pour caractériser les trois dimensions de la distribution de l'énergie dans une cavité Pérot-Fabry, à la description des modes transverses TEM_{mn} doit être ajoutée une description de la structure longitudinale. Celle-ci est traduite par le paramètre q . Les modes transverses électromagnétiques d'une cavité Pérot-Fabry sont

notés TEM_{mnq} . A chacun de ces modes est associée une fréquence μ_{mnq} de résonance de la cavité. Les fréquences μ_{mnq} des modes de résonance transverses électro-magnétiques TEM_{mnq} sont données par la relation :

$$\mu_{mnq} = \frac{c}{2L} \left[q + \frac{1}{\pi} (m + n + 1) \arccos (\pm \sqrt{g_1 g_2}) \right] \quad (3.8)$$

où q , m et n sont les nombres entiers qui caractérisent le mode et g_i ($i=1, 2$) un paramètre qui dépend de la géométrie de la cavité :

$$g_i = 1 - \frac{L}{R_i} \quad (3.9)$$

Les modes dans la cavité sont divisés en deux catégories :

- Les modes longitudinaux : dans ce cas $m=n=0$ et l'énergie est concentrée sur l'axe de la cavité. Ce sont les modes gaussiens qui nous intéressent car nous utilisons un jet supersonique qui est parallèle à l'axe optique de la cavité.
- Les modes transverses : dans ce cas $m+n>0$ et l'énergie n'est pas concentrée sur l'axe de la cavité. Ce sont les modes appelés modes Hermite-Gauss.

L'équation 3.8 est constituée de deux termes. Le premier, qui ne dépend que de q , donne l'expression des fréquences de résonance d'un résonateur plan-plan :

$$\nu_q = q \frac{c}{2L} \quad q = 1, 2, \dots \quad (3.10)$$

Cela permet de définir l'intervalle spectral libre (ISL), c'est-à-dire l'écart de fréquence entre deux modes successifs :

$$ISL = \frac{c}{2L} \quad (3.11)$$

où c est la célérité de la lumière dans le vide et L est la distance entre les deux miroirs. Dans la suite, on verra que la densité de molécules actives est maximale le long de l'axe optique de la cavité. Il sera donc indispensable d'exciter préférentiellement les modes fondamentaux. Pour cela il est nécessaire que la fréquence centrale d'un de ces modes de résonance soit proche de la fréquence de transition émise par la molécule et permettre de satisfaire la condition de pulsation $\pi/2$. Cela est assuré par la variation de la distance en bougeant le miroir mobile de la cavité. Pour chaque valeur de q on peut déterminer la distance L en inversant l'équation 3.8, ce qui nous permet en utilisant une procédure automatique de balayer en fréquence toute la gamme spectrale.

La diffraction du rayonnement électromagnétique par les miroirs sera une limite physique à l'existence des modes fondamentaux. Cela impose d'avoir des dimensions de miroirs plus

importante que la longueur d'onde λ . Le nombre de Fresnel s'écrit en fonction de la taille de la tache de diffraction par une ouverture circulaire R , le rayon de l'ouverture a et λ sous la forme :

$$N = \frac{a^2}{\lambda R} \quad (3.12)$$

Pour minimiser les pertes par diffraction, il faut vérifier la condition $N \gg 1$. On remarque que a doit être grand devant R pour qu'on puisse atteindre des basses fréquences. Dans le cas limite où $N=1$ on obtient :

$$\nu_{BF} = \frac{cR}{a^2} \quad (3.13)$$

On peut définir le facteur de qualité Q d'un résonateur par le rapport entre la fréquence centrale ν et la largeur $\Delta\nu$ des modes :

$$Q = \frac{\nu}{\Delta\nu} \quad (3.14)$$

où ν est la fréquence centrale du mode et $\Delta\nu$ est sa largeur à mi-hauteur.

Dans la gamme micro-onde 2-20 GHz, les ondes électromagnétiques peuvent être transmises dans l'espace libre ou par des câbles électriques spécifiques. La transmission du signal microonde dans la cavité Pérot-Fabry du spectromètre est assurée, non par un miroir semi-transparent, mais par une antenne filaire en forme de L placée à l'intérieur de la cavité. Cette antenne permet la conversion, réversible, de l'onde électrique du câble en onde électromagnétique libre. La longueur de l'antenne doit être égale à $\lambda/4$ tout comme sa distance à la surface du miroir fixe. Le PhLAM dispose de deux Simo. Le premier couvre la région de 5-20 GHz et le second la région 2-20 GHz. Pour ce dernier, les miroirs ont les dimensions ($a=0.7\text{m}$, $R=1\text{m}$, $L=1.2\text{m}$). Durant ma thèse j'ai utilisé le second spectromètre appelé BioSimo. il possède deux antennes qui fonctionnent dans deux gammes la première de 2 à 9 GHz et la deuxième couvre la région restante de 9 à 20 GHz. Le synoptique général de BioSimo est présenté dans la Figure 3.3

3.2.3 Branche de polarisation

Un synthétiseur de fréquences (E8247C) délivre une onde microonde de fréquence ν_s ($1 < \nu_s < 20$ GHz). Celle-ci sera commutée par un interrupteur rapide (S238B 1) dont les temps de montée sont de l'ordre de la nanoseconde. Le temps de commutation est ajusté pour que la polarisation du gaz dans la cavité Pérot-Fabry soit maximale : c'est la condition de l'impulsion $\pi/2$. Un mélangeur (MBLU) est utilisé pour transposer le signal issu du synthétiseur en fréquence supérieure de (ν_s+30 MHz). Cette opération atténue le

signal de quelques dB. Ensuite un amplificateur (MPN4) à gain fixe est utilisé au milieu de deux atténuateurs (8494B et 8495B) à pas variables afin d'ajuster la puissance du signal de polarisation entre $10 \mu\text{W}$ et $50\mu\text{W}$ (S238B 1) commute brièvement l'antenne sur la fréquence source d'excitation. L'impulsion est ensuite transmise par l'interrupteur rapide (S238B 2) à la cavité qui contient les molécules à étudier.

3.2.4 Branche de détection

Une fois que la condition $\pi/2$ est atteinte, (S238B 2) commute après un court délai sur le signal moléculaire capté par l'antenne de fréquence $\nu_m + 30$, vers la branche de détection. La cavité résonnante agissant comme un filtre passe-bande de largeur maximale 1 MHz, tout signal moléculaire détecté aura une fréquence ν_m proche de la fréquence de polarisation ν_s de façon à que : $S_m = |\nu_s - \nu_m| < 1\text{MHz}$. Le signal passe par un atténuateur optionnel (8495B) avant d'être amplifié par (AFS44) optionnel aussi (indispensable pour la recherche des faibles signaux).

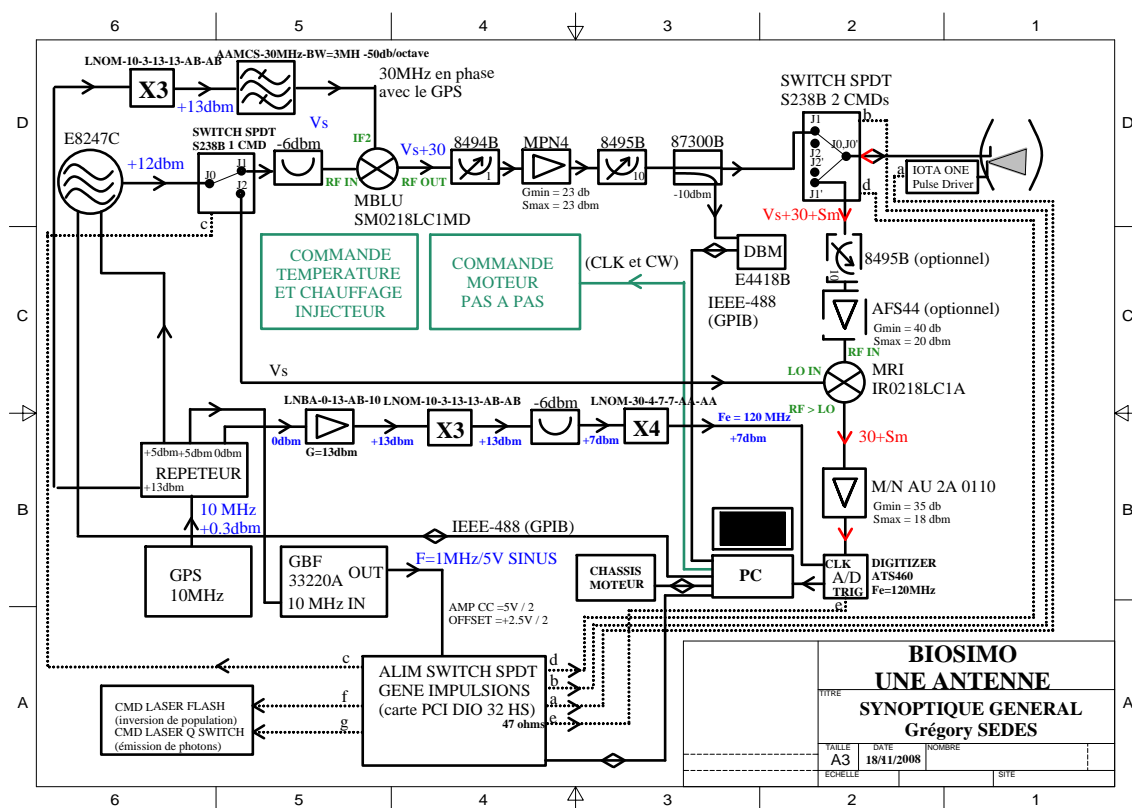


Figure 3.3 – Schéma des branches de polarisation et de détection du spectromètre à impulsions microonde du laboratoire PhLAM.

Le signal moléculaire doit être visualisé et mesuré, or sa fréquence est comprise entre 2 et 20 GHz. Il doit être converti en basse fréquences (hétérodyne) pour être enregistré par une carte d'acquisition. Cette opération de conversion de fréquences est assurée par un mélangeur (MRI) qui va soustraire la fréquence source à $\nu_m + 30$. Le signal obtenu sera à $30 + S_m$ MHz. Une carte d'acquisition (ATS460), placée dans un PC, échantillonne ce signal moléculaire. La fréquence d'échantillonnage est de 120 MHz et est déclenchée par un signal en phase avec les autres signaux à l'aide d'un GPS. La mémoire de la carte permet d'enregistrer jusqu'à 262144 mots, soit un point tous les 0.46 kHz (Tableau 3.1). Sur le synoptique, (Figure 3.3) la partie en pointillé est un projet qui permet au spectromètre d'être couplé avec une technique de spectroscopie d'ablation laser.

N	65536	131072	262144
Résolution (kHz)	1.84	0.92	0.46

Tableau 3.1 – Résolution de mesure en fonction du nombre de points acquis

3.2.5 Le jet supersonique

A température ambiante la population des niveaux de basse énergie est faible. Donc pour augmenter la sensibilité du spectromètre, il est nécessaire de renforcer le peuplement de ces niveaux d'énergie par refroidissement du gaz à étudier. La différence de population ΔN doit être importante. Pour la réaliser on va coupler le spectromètre à un jet supersonique. Le principe de base du jet supersonique est de créer un écoulement libre d'un gaz entre deux enceintes closes dont l'une est en surpression ($P_0 = 1 - 5$ bars) par rapport à l'autre. Pour limiter les chocs avec le gaz résiduel dans l'enceinte de détente (la cavité Pérot-Fabry), cette dernière doit être maintenue sous vide ($P_{vide} \approx 10^{-9}$ bars) à l'aide d'un groupe de pompage (voir Figure 3.4). Pour réaliser la détente adiabatique, on utilise un injecteur avec un trou circulaire de diamètre d'un millimètre. Cet injecteur est équipé d'un système de chauffage. En effet comme la plupart des molécules étudiées sont en phase solide ou liquide, il est nécessaire de les chauffer pour les vaporiser. Le système de chauffage permet de chauffer les molécules entre 20 et 250°C. Ensuite elles sont introduites dans la cavité. Lors de cette détente l'énergie du gaz est transférée, par collision, en énergie de translation de l'ensemble moléculaire. Pour rendre le processus de refroidissement efficace on utilise un gaz porteur monoatomique et inerte pour qu'il ne réagisse pas avec l'échantillon. L'efficacité du transfert d'énergie par collision augmente en réduisant le nombre de degrés de liberté du gaz monoatomique. En utilisant le principe

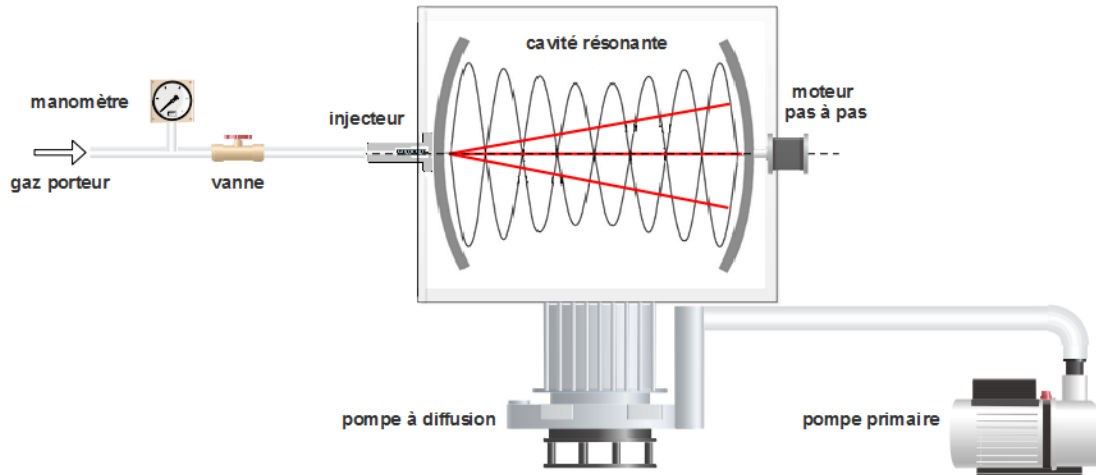


Figure 3.4 – Schéma simplifié du Biosimo montrant la cavité résonnante, les groupes de pompage et la ligne d'injection du gaz.

de conservation de l'énergie, on peut déterminer l'expression de la vitesse u du jet [67] :

$$u = \sqrt{\frac{2R\gamma(T_0 - T)}{(\gamma - 1)M}} \quad (3.15)$$

où R est la constante des gaz parfaits, M est la masse molaire du gaz considéré, γ le coefficient de Poisson du gaz parfait et est égal à $5/3$ pour un gaz monoatomique. Donc l'expression de u sera :

$$u = \sqrt{\frac{5RT_0}{M}} \quad (3.16)$$

du fait que lors de la détente on a : $T \ll T_0$.

Le néon, l'argon et l'hélium sont les gaz porteurs les plus utilisés. La vitesse u vaut respectivement : 790 , 560 et 1760 m.s^{-1} pour une température de 300 K .

Dans le cas de notre spectromètre, nous estimons que la température de rotation atteinte dans la détente supersonique n'excède jamais $T_{rot} = 5\text{-}6 \text{ K}$ pour $J = 0 - 10$. Ce refroidissement rotationnel présentera l'avantage de simplifier l'allure des spectres notamment pour les grosses molécules.

Les dimensions des miroirs du résonateur impose une grande taille pour l'enceinte basse pression (cavité résonnante) d'où la nécessité d'un bon groupe de pompage. De plus il est nécessaire d'utiliser un injecteur pulsé afin d'obtenir un jet supersonique du gaz de sorte qu'on puisse envoyer de nouveau un autre jet de gaz dans la cavité sans gaz

résiduel. Le groupe de Flygare [62] a essayé de placer cet injecteur dans une configuration de sorte que l'expansion supersonique soit perpendiculaire à l'axe optique du résonateur. Dans ce cas un inconvénient important est que :

- l'intersection entre le jet supersonique et le faisceau électromagnétique gaussien est faible. Le nombre des molécules polarisées sera plus donc faible ce qui dégrade la sensibilité du spectromètre.

Par contre dans la configuration dite parallèle on peut supposer que seules les molécules se propageant parallèlement à l'axe optique du résonateur participeront au signal de ré-émission. Donc la vanne pulsée placée au centre du résonateur [68] a permis de gagner en sensibilité.

La vitesse de translation, u , de l'ensemble moléculaire étant très largement inférieure à celle de la lumière, on peut considérer que les molécules seront excitées par un champ électromagnétique stationnaire résultant de la superposition de deux ondes unidirectionnelles de sens inverse de vecteur d'onde $-\vec{k}$ et \vec{k} parallèles à \vec{u} .

Le signal d'émission moléculaire est décalé de la fréquence ν_0 par l'effet Doppler d'une grandeur $\pm \frac{u}{c} \nu_0$. La fréquence centrale mesurée expérimentalement sera donc la moyenne des fréquences de deux composantes :

$$\nu_0 = \frac{\nu_f + \nu_r}{2} \quad (3.17)$$

D'autre part en mesurant la différence de fréquence entre chaque composante de la transition nous pouvons en déduire la vitesse u des molécules dans le jet donnée par :

$$u = \frac{c}{2} \frac{\Delta\nu_D}{\nu_0} \quad (3.18)$$

L'écart en fréquence $\Delta\nu_D = \nu_f - \nu_r$, peut varier selon le gaz porteur utilisé (argon, néon ou hélium) ainsi que selon la fréquence ($\Delta\nu_D$ est plus élevé à haute fréquence) de travail car la vitesse des molécules dans le jet reste constante.

3.2.6 Signaux en phase et balayage automatique

Pour augmenter le rapport signal sur bruit, on répète plusieurs expériences identiques, en additionnant et moyennant les signaux. Une séquence expérimentale est présentée sur la Figure 3.5. Pour avoir un signal intense, il faut que tous les signaux périodiques soient en phase sur un unique signal d'horloge de fréquence 10 MHz issu du GPS. On répète ces cycles généralement avec une fréquence de 1.5 Hz. Notons que cette fréquence peut varier de 0.5 à 5 Hz. Comme on a vu auparavant, le principe de base de cette expérience est d'exciter un ensemble moléculaire par une impulsion microonde monochromatique,

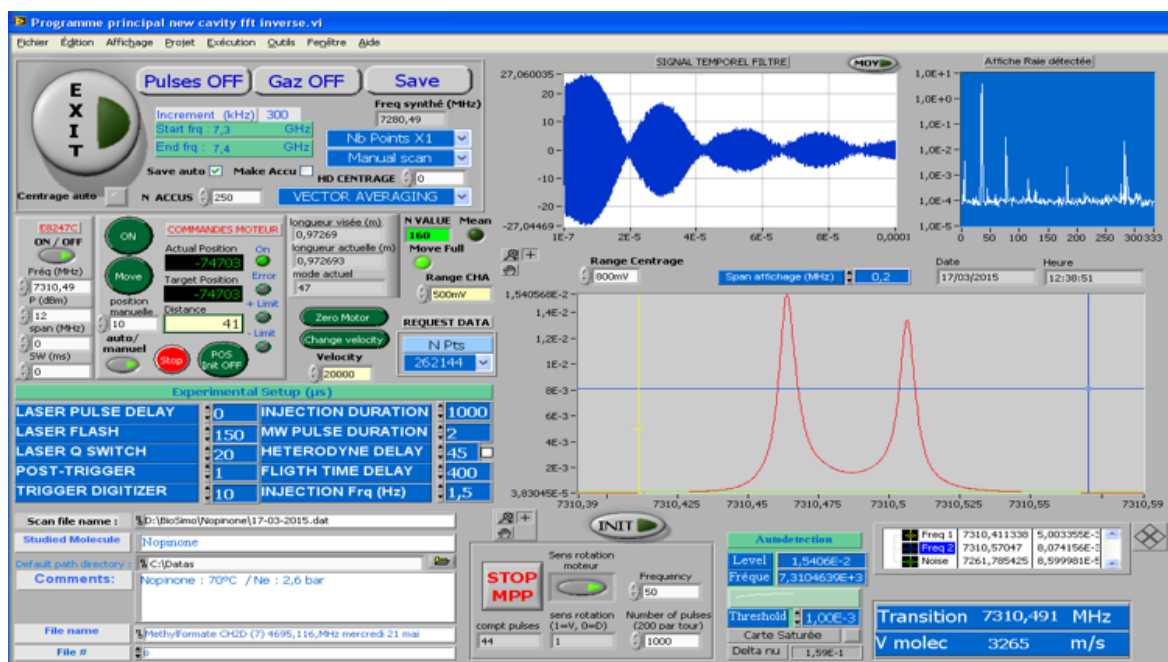


Figure 3.5 – Face avant du programme LabView qui permet de gérer le spectromètre. On voit une transition enregistrée à haute résolution de la molécule de nopinone (signal temporel en bleu, signal fréquentiel en rouge) ainsi qu’une portion de son spectre basse résolution (signal fréquentiel en blanc) qui apparaît sur l’écran LabView

l’ensemble est détendu et introduit au centre d’une cavité Pérot-Fabry sous vide pour créer un jet supersonique. Pour couvrir une bande de fréquence plus large il faut changer la fréquence du synthétiseur puis déplacer le miroir. Pour balayer une large bande de fréquence en continu, il faut que les pas en fréquence soient de l’ordre de grandeur de la largeur à mi-hauteur du mode de résonance. L’ensemble des opérations est géré par un seul programme informatique écrit sous LabView (Figure 3.5). Pour lancer un balayage automatique, il faut tout d’abord régler les paramètres, notamment les durées des impulsions, le nombre de répétition, le pas en fréquence et finalement la fréquence de répétitions. La durée de balayage dépend du nombre de signaux additionnés et moyennés par cycle, et du pas en fréquence choisi. En général on enregistre un premier spectre à basse résolution avec une vitesse de balayage de 200 MHz par heure.

Quand on détecte un signal ou un spectre (Figure 3.6), on centre au mieux la fréquence de la transition ensuite on augmente le nombre de points (la résolution) ainsi que le nombre d’accumulations. Une fois que la transition est bien résolue on la sauvegarde à haute résolution (Figure 3.7). En mesurant la fréquence de chaque composante de Doppler et en faisant la moyenne de ces deux fréquences on obtient la fréquence de la transition moléculaire, à une précision meilleure que le kHz.

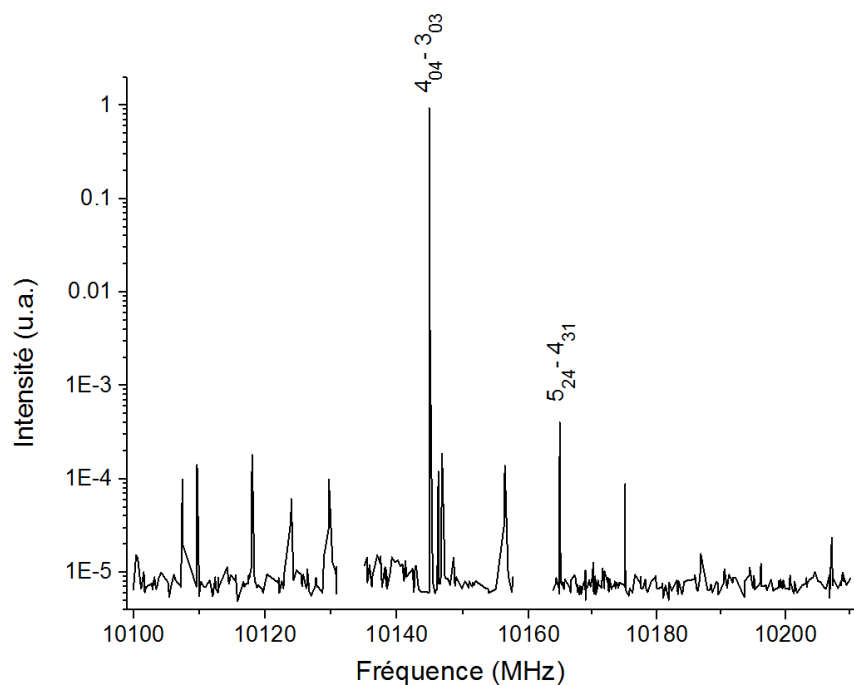


Figure 3.6 – Portion du spectre à basse résolution avec un pas de fréquence de 250 kHz du camphène $^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ ainsi que ses isotopologues ^{13}C . Conditions expérimentales : 3 bars de Ne, $T_{\text{injecteur}}=343$ K, Fréquence d'injection 1.5 Hz et une durée d'impulsion microonde de $2\mu\text{s}$.

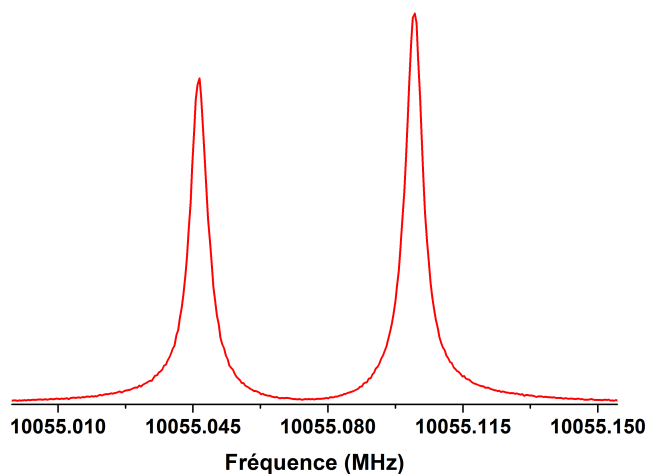


Figure 3.7 – Une transition $J_{KaKc} = 4_{14} - 3_{13}$ du camphène $^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ enregistrée à haute résolution (un point/kHz). Conditions expérimentales : 3 bars de Ne, $T_{\text{injecteur}}=343$ K, et une durée d'impulsion microonde de $2\mu\text{s}$.

3.2.7 Formation des complexes hydratés

Pour étudier les complexes hydratés, on place un bulleur en verre contenant de l'eau avant l'injecteur comme illustré dans la Figure 3.8. Un système de chauffage indépendant de celui de l'injecteur est utilisé pour chauffer le bulleur. La température ne doit pas dépasser 45°C pour avoir des signaux optimisés. D'une part s'il y a beaucoup d'eau dans la ligne je ne pouvais observer aucun signal. La saturation de la cavité par l'eau augmente la température du jet dans la cavité. D'autre part une faible quantité d'eau n'aboutit pas à la formation des complexes, d'où l'importance du chauffage. Les conditions expérimentales peuvent aussi changer d'un jour à un autre, tout dépend de la température de la salle. Il faut aussi noter que l'optimisation de la position de l'injecteur joue un rôle très important. L'injecteur devient beaucoup plus sensible quand on rajoute de l'eau à la ligne, il faut bien choisir la bonne position qui est favorable pour la formation des complexes. De plus la ligne que j'ai construite comporte une autre ligne isolée qui permet aussi d'étudier en même temps des molécules isolées sans la nécessité de tout démonter. Cette ligne a été construite en mars 2014, elle est toujours utilisée par d'autres personnes, ce qui montre le bon fonctionnement de cette ligne qui va fêter bientôt son 3ème anniversaire.

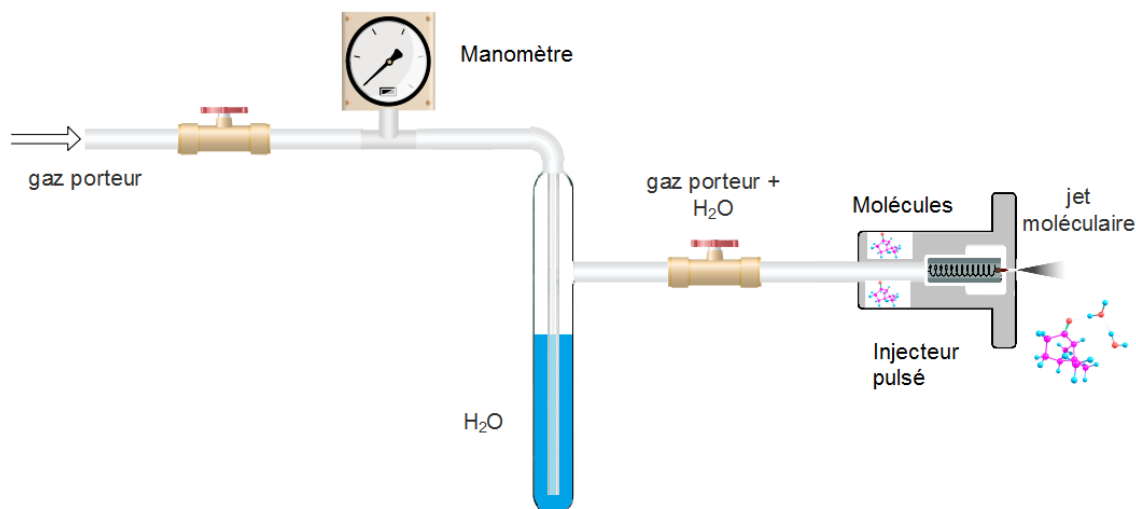


Figure 3.8 – Schéma de la ligne utilisée pour former les complexes hydratés (molécule)- $(\text{H}_2\text{O})_n$.

3.3 Conclusion

Le Tableau 3.2 présente les principales caractéristiques du Spectromètre à Impulsion microonde à Transformée de Fourier BioSimo. Couplé à un jet supersonique il a pour avantage : une excellente sensibilité qui permet de détecter des signaux de molécules avec un très faible moment dipolaire permanent et leurs isotopologues ^{13}C (Chapitre 4) ainsi que les complexes hydratés qui sont produits en faible concentration (chapitre 5). Grâce à sa haute résolution en fréquence, on est capable d'observer la structure hyperfine des molécules étudiées. L'accès facile à l'injecteur est un avantage aussi qui nous permet d'augmenter le rapport signal sur bruit en ajustant la position de l'injecteur, avec une ligne fixe pour la formation de complexes.

Région spectral	Sensibilité	Largeur de raie	Précision	T_{rot}	Fréquence d'injection
1.7-20 GHz	10^{-10} cm^{-1}	15 kHz	$< 1 \text{ kHz}$	1-5 K	0.5-5 Hz

Tableau 3.2 – Caractéristiques du spectromètre à impulsions microondes BioSimo du laboratoire PhLAM

Chapitre 4

Étude spectroscopique de
monoterpènes et détermination de leur
structure moléculaire.

4.1 Intérêt de l'étude

Les composés organiques volatils (COV) sont des molécules composées de carbone, d'oxygène et d'hydrogène. Les COVs forment la majorité des traces gazeuses autres que le dioxyde et le monoxyde de carbone. Les plantes sont une source majeure d'émission de COVs biogénique (COVBs) qui vont jouer un rôle important dans la chimie atmosphérique. A part le méthane et l'isoprène (C_5H_8), une grande quantité de monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) est émise par les plantes, qui sont considérés comme des polluants atmosphériques [69], [70], [71]. Le flux massique de ces COVs biogéniques est estimée à 1150 TgC/an dont 11 % sont des monoterpènes [72].

Les COVs biogéniques ainsi que leurs produits d'oxydation sont aussi connus pour former des aérosols [73], qui sont des particules liquides ou solides en suspension dans l'air. Ces aérosols jouent un rôle clé dans de nombreux processus environnementaux. En effet, ils affectent le bilan radiatif de la Terre en diffusant le rayonnement solaire et en agissant comme des noyaux de condensation des nuages. Ils participent également à des réactions chimiques hétérogènes dans l'atmosphère, qui affectent la santé humaine [74]. Les informations spectroscopiques sur ces monoterpènes et sur leurs produits de décomposition restent limitées, ce qui nous pousse à les étudier.

Parmi ces monoterpènes de formule chimique ($C_{10}H_{16}$), on peut trouver l' α -pinène, le β -pinène, le camphène, et le sabinène (Figure 4.1). Les réactions d'ozonolyse des monoterpènes bi-cycliques sont en ce moment un sujet d'étude, notamment en utilisant des calculs de chimie quantique. Récemment, ce mécanisme de réaction a été théoriquement étudié par Oliveira et Bauerfeldt sur les quatre monoterpènes déjà cités [75]. La première étape de la réaction est le mécanisme Criegee, qui est la cyclo-addition de l'ozone sur la double liaison de ces espèces insaturées. Une bonne connaissance de la structure de ces monoterpènes est un pré-requis pour modéliser leur cinétique. Ce travail vise à étudier par spectroscopie microonde ces monoterpènes d'intérêt atmosphérique afin de les caractériser en déterminant les jeux de constantes de rotation de chacune, et ainsi de déterminer leurs structures moléculaires qui peuvent être des points de départ pour l'étude d'ozonolyse par chimie quantique.

Dans ce chapitre nous présentons les résultats obtenus durant ma thèse, de l'étude en phase gazeuse par spectroscopie microonde à transformée de Fourier couplée à un jet supersonique de trois monoterpènes parmi les quatre cités : le camphène, l' α -pinène et le β -pinène. Tout d'abord, nous avons fait des calculs de chimie quantiques pour optimiser la structure géométrique à l'équilibre de ces molécules. Cela nous permet d'avoir un jeu de constantes qui va guider la recherche des fréquences des transitions. L'étape suivante est d'utiliser le spectromètre microonde pour observer les transitions (spectre) de la molécule étudiée. Par la suite on analyse ce spectre pour déterminer le jeu de paramètre de l'état

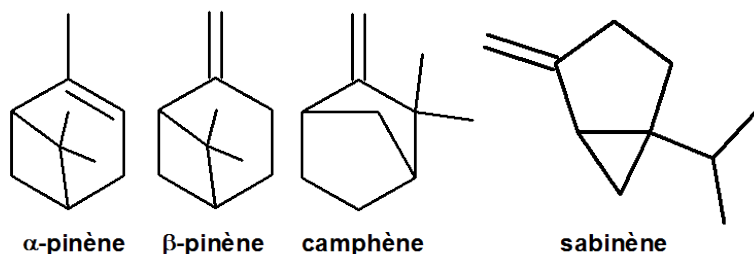


Figure 4.1 – La structure à deux dimensions de quatre monoterpènes émis dans l’atmosphère.

fondamental. Pour déterminer la structure de chacune de ces molécules, il faut avoir les jeux de paramètres de ses isotopologues. Le défi dans cette étude est d’aller chercher les signaux des ^{13}C en abondance naturelle pour des molécules qui ont un moment dipolaire inférieur à 0.7 D.

4.2 Le camphène

Le camphène également appelé 2,2-diméthyl-3-méthylènebicyclo [2.2.1] heptane est un monoterpène bicyclique d’intérêt atmosphérique. Il est l’un des COVBs émis dans l’atmosphère par des sources naturelles [76], notamment par des plantes communes des régions méditerranéennes touchées par les feux de forêt [77]. Il est également le monoterpène majeur émis par *Pinus koraiensis* [78]. Enfin il a été identifié comme l’un des divers monoterpènes émis par les souches d’arbre du pin sylvestre [79].

La structure du conformère stable unique a été optimisée en utilisant les théories de la fonctionnelle de la densité et *ab initio*. Le spectre de rotation pure du camphène a été enregistré dans la gamme 2-20 GHz. Les signaux provenant de l’espèce mère et des dix ^{13}C isotopologues ont été observés en abondance naturelle. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge ont été ajustées en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A et la représentation I^r (équation 1.43).

Une structure complexe de quelques 16 transitions résultant d’une interaction magnétique associée aux paires de noyaux d’hydrogène dans les groupes méthylènes a été observée et modélisée. Les constantes de rotation ont été utilisées conjointement avec la structure d’équilibre calculée pour déterminer les géométries r_0 et $r_m^{(1)}$ du squelette de carbone en phase gazeuse. Le présent travail fournit la première caractérisation spectroscopique du camphène en phase gazeuse. Cette étude fait l’objet d’une publication qui se trouve en annexe.

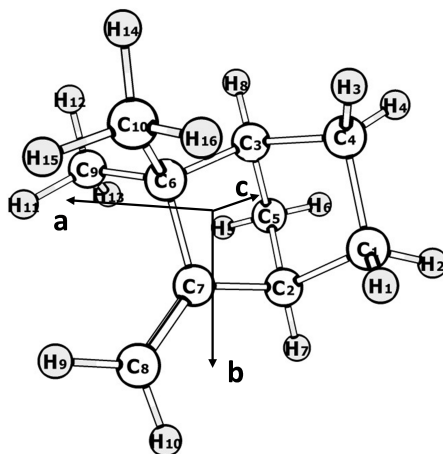


Figure 4.2 – Structure *ab initio* du camphène calculée au niveau MP2/aug-cc-pVTZ dans le système d'axes principaux de rotation.

4.2.1 Calculs de chimie quantique

Comme je l'ai déjà mentionné mon objectif est de calculer une structure à l'équilibre pour obtenir les paramètres moléculaires et faciliter l'analyse du spectre expérimental. Les calculs de chimie quantique ont été fait en utilisant Gaussian 09 [59]. Un calcul optimisé par la méthode HF est d'abord effectué. La structure de camphène a été ensuite optimisée à l'aide du calcul *ab initio* au niveau MP2 [33], avec une base de Dunning aug-cc-pVTZ [57], afin d'obtenir une structure d'équilibre (Figure 4.2). Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant la fonctionnelle de la densité B3LYP [44] avec la base 6-311++G(2df,p).

Les constantes de rotation (A, B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculés pour l'espèce mère, ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent (Tableau 4.1). De ces calculs on peut remarquer que le camphène est un rotateur asymétrique prolata avec un paramètre de Ray $\kappa = -0.415$.

La valeur de moment dipolaire calculée est relativement faible ($\mu_{total}=0.7$ D avec $|\mu_b| \approx 0.4$ D, $|\mu_a| \approx 0.5$ D et $|\mu_c| \approx 0.14$ D). Des transitions de type a et b peu intenses et des transitions de type c plus faibles sont attendues. Concernant la structure du camphène, on remarque la présence de deux groupements méthyle attachés au même carbone C6 au voisinage d'une double liaison C6=C7. Cette caractéristique du camphène conduit à un seul conformère stable ainsi qu'elle limite le mouvement de rotation interne des deux groupements méthyle par une barrière élevée. Aucun dédoublement de raie n'a été observé expérimentalement.

4.2.2 Résultats expérimentaux

Le spectre de rotation pure du camphène (Sigma-Aldrich, 96%) a été enregistré dans la région 2-20 GHz en utilisant BioSimo, un des spectromètre à impulsion microonde à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique du laboratoire PhLAM. Le camphène est un solide transparent de couleur blanche. Sa température de fusion vaut : $48 < T_{fusion} < 52$ °C. Le produit a été chauffé à une température de 343 K pour le vaporiser. Le néon a été utilisé comme gaz porteur avec une pression de 3 bars. Le mélange a été introduit parallèlement à l'axe de la cavité par un trou de 1 mm de diamètre à la fréquence de 1.5 Hz. Les molécules ont été polarisées dans la cavité avec une impulsion microonde de durée $2\mu s$. En mode de balayage automatique 25 signaux ont été accumulés avec un pas de fréquence de 300 kHz. Le signal temporel (FID) détecté a été accumulé et moyenné pour avoir le meilleur rapport signal/bruit. Ensuite chaque transition a été enregistrée à haute résolution. La résolution spectrale dépend du nombre de points choisi. Pour la molécule mère le nombre de points est égale à 131072, soit une résolution de 0.92 kHz, pour les dix isotopologues ^{13}C ce nombre de points est égale à 65536, et la résolution correspondante est de 1.84 kHz. Pour la molécule mère une centaine de transitions des trois types (47 type a, 48 type b et 19 type c) ont été enregistrées à haute résolution jusqu'à $J=8$ et $K_a=5$. Concernant les isotopologues ^{13}C du camphène une vingtaine de transitions de type a et b ont été mesurées à chaque fois jusqu'à $J=6$ et $K_a=4$. J'ai mentionné dans le chapitre 3 que pour avoir une polarisation maximale il faut que la condition $\pi/2$ soit satisfaite. Pour cela l'amplitude du champ électrique a été ajustée en fonction du type de la transition, pour compenser la valeur de la composante du moment dipolaire. La plus grande puissance a été utilisée pour les transitions de type c et la plus faible pour celles de type b, ce qui est en bon accord avec les calculs théoriques qui indiquent que $|\mu_b| > |\mu_a| > |\mu_c|$.

4.2.3 Analyse du spectre

Les fréquences des transitions ont été ajustées avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A et avec la représentation I^r (équation 1.43) en utilisant la suite de programmes de H.M. Pickett [80]. Toutefois parmi les 114 transitions mesurées à haute résolution, 16 ont une structure complexe avec plusieurs composantes de différentes intensités. Cette structure complexe a été associée à l'interaction magnétique entre les spins nucléaires de deux hydrogènes proches des trois groupements méthylène. En se basant sur la structure MP2/aug-cc-pVTZ, et utilisant l'équation 1.57, nous avons calculé les tenseurs des trois groupes : $H_1 - H_2$, $H_3 - H_4$ et $H_5 - H_6$, de distances : 176.5 pm, 175.5 pm et 178.0 pm respectivement. Notons qu'il y a un quatrième groupe méthylène

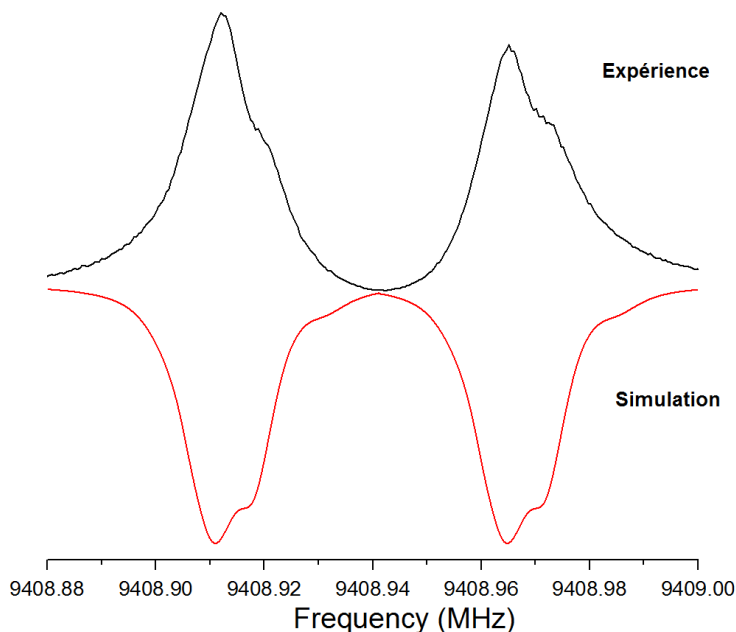


Figure 4.3 – Transition expérimentale (noir) et simulation (rouge) de la structure complexe associée à deux composantes Doppler de la transition $J_{KaKc} = 3_{21} - 2_{11}$ du camphène. L’interaction nucléaire spin-spin a été modélisée pour les trois paires des atomes d’hydrogène les plus proches. La simulation a été faite en utilisant un profil Lorentzien avec une largeur à mi-hauteur égale à 6 kHz, pour chaque composante hyperfine.

$H_9 - H_{10}$ dans le camphène mais sa contribution est négligeable, en raison de la plus grande distance entre les hydrogènes, qui est de 185.1 pm. On utilise le programme SP-CAT pour calculer l’énergie des composantes de la structure hyperfine, on introduit les éléments diagonaux du tenseur (D_{aa} , D_{bb} et D_{cc}) en multipliant leurs valeurs par 3/2 ainsi que les valeurs des éléments non-diagonaux ($D_{ab} = D_{ba}$, $D_{bc} = D_{cb}$ et $D_{ca} = D_{ac}$). Pour reproduire le profil expérimental, 366 composantes hyperfines ont été additionnées et pour chacune d’elle un profil Lorentzien a été ajusté avec une largeur à mi-hauteur de 6 kHz. A la vue de la figure 4.3 on voit qu’on est capable de reproduire cette structure complexe. On observe un bon accord en fréquence, sur les intensités il est qualitatif.

Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l’espèce mère sont reportées dans le tableau 4.1. Notons que les constantes de rotation sont très bien calculées avec la méthode B3LYP avec un accord meilleur que 1%. Pour analyser les spectres des isotopologues du camphène, on a substitué les dix ^{13}C en utilisant le programme CORSCL [81] en se basant sur le calcul MP2/aug-cc-pVTZ. Les valeurs des constantes de rotation calculées ont été corrigées en utilisant le rapport entre les constantes de rotation expérimentales et calculées de l’espèce mère. Dans le tableau 4.2 sont rapportées les constantes de rotation ainsi que les deux constantes de distorsion centrifuge Δ_J et Δ_{JK} . Les valeurs

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre	
	Expérience	B3LYP/6-311++G(2df,p)	MP2/aug-cc-pVTZ	
A/MHz	1844.720892(65)	1844.11	1862.10	
B/MHz	1403.132174(48)	1399.86	1419.94	
C/MHz	1220.430409(45)	1215.81	1234.52	
Δ_J /kHz	0.04909(51)	0.0484	-	
Δ_{JK} /kHz	0.1310(27)	0.1198	-	
Δ_K /kHz	-0.0831(33)	-0.0679	-	
δ_J /kHz	0.00337(26)	0.0030	-	
Δ_K /kHz	-0.0671(44)	-0.0629	-	
RMS/kHz	0.90	-	-	
$ \mu_a $ D	-	0.40	0.46	
$ \mu_b $ D	-	0.50	0.57	
$ \mu_c $ D	-	0.14	0.15	

Tableau 4.1 – Paramètres spectroscopiques du camphène.

des constantes quartiques Δ_K , δ_J et δ_K ont été fixées aux valeurs déterminées de l'espèce mère. La connaissance des constantes de rotation de l'espèce mère ainsi que celles des ^{13}C isotopologues va nous permettre de déterminer la structure expérimentale du camphène.

Constantes	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$
A/MHz	1839.71702(61)	1836.23985(32)	1834.85859(44)	1834.44519(26)	1831.20992(20)
B/MHz	1387.59273(22)	1398.46088(10)	1401.58358(15)	1392.138174(97)	1391.062273(86)
C/MHz	1209.59597(21)	1214.14723(10)	1215.97874(15)	1210.264450(91)	1217.135036(75)
Δ_J /kHz	0.0556(51)	0.0474(17)	0.0469(30)	0.0505(20)	0.0465(16)
Δ_{JK} /kHz	0.102(25)	0.134(12)	0.145(18)	0.122(11)	0.1134(82)
RMS/kHz	1.09	0.94	1.38	0.74	0.54
N	25	25	24	22	21
	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$
A/MHz	1843.40924(38)	1837.91300(18)	1816.43419(16)	1834.67482(15)	1826.60583(17)
B/MHz	1400.39245(12)	1402.451562(59)	1396.916052(49)	1384.450013(48)	1388.661139(59)
C/MHz	1217.75137(11)	1216.933767(56)	1204.018899(47)	1207.727318(49)	1212.356513(57)
Δ_J /kHz	0.0479(24)	0.0491(11)	0.04830(83)	0.04770(89)	0.04850(98)
Δ_{JK} /kHz	0.125(15)	0.1219(73)	0.1356(64)	0.1330(62)	0.1325(73)
RMS/kHz	1.07	0.52	0.47	0.46	0.54
N	24	24	25	25	27

Tableau 4.2 – Paramètres spectroscopiques des isotopologues ^{13}C du camphène. Les valeurs des constantes quartiques Δ_K , δ_J et δ_K ont été fixées aux valeurs déterminées de l'espèce mère.

4.2.4 La structure du camphène

Tout d’abord, le premier essai de détermination de la structure du squelette des carbones du camphène a été fait en utilisant la méthode (r_s). Les coordonnées des atomes de carbone ont été déterminées en utilisant les équations de Kraitchman (équation 1.62) rapportées dans le chapitre 1. Les coordonnées ont des erreurs comme l’a suggéré Costain, et l’erreur sur la coordonnée z est donnée par $\delta z = 0.0015/|z|$. Malheureusement pour des faibles valeurs de coordonnées (proches des axes), cette méthode conduit à des coordonnées imaginaires. C’est le cas du camphène avec deux coordonnées c imaginaires des atomes C_6 et C_7 (voir Tableau 4.3).

	a_s	b_s	c_s
C1	-1.8684(8)	0.4665(32)	0.7433(20)
C2	-1.0149(15)	1.0569(14)	-0.4099(36)
C3	-0.4669(32)	-1.1400(13)	-0.4272(35)
C4	-1.5381(10)	-1.0533(14)	0.6849(22)
C5	-1.0492(14)	-0.0920(163)	-1.4273(11)
C6	0.8436(17)	-0.4507(33)	0.0761(197)*i
C7	0.4166(36)	1.0105(15)	0.0115(1303)*i
C8	1.1930(13)	2.0576(7)	0.3503(42)
C9	1.9554(8)	-0.7158(21)	-1.0216(15)
C10	1.3641(11)	-0.9234(16)	1.3853(11)

Tableau 4.3 – Coordonnées de substitution (r_s) (Å) pour les atomes de carbone de la molécule du camphène, dans le système d’axes principaux

Pour déterminer la structure du squelette, on a fait appel à deux autres méthodes, r_0 et $r_m^{(1)}$. Cela signifie que l’on combine les données expérimentales (les moments d’inertie) à la structure calculée *ab initio* car on n’a pas assez de données expérimentales pour déterminer les 72 paramètres structuraux. Par une méthode de moindres carrés, on ajuste les moments d’inertie calculés aux moments d’inertie expérimentaux et on détermine ensuite la position des atomes du squelette (les atomes de carbone) tout en préservant la position relative des atomes d’hydrogène. Cette méthode a pour avantage de déterminer expérimentalement la structure du bi-cycle, à savoir les longueurs de liaison, les angles et les angles diédraux. Pour cela on utilise 33 moments d’inerties pour ajuster les $3N-6 = 24$ coordonnées internes des atomes lourds. Les autres paramètres, c’est à dire les liaisons CH et les angles CCH ont été fixés aux valeurs des calculs de chimie quantique. On peut noter aussi que les niveaux des calculs utilisés sont limités par la taille de la molécule de 26 atomes ainsi que par les moyens de calcul utilisées. Ces calculs constituent un point de départ pour déterminer la structure de ce squelette. La valeur de l’angle diédral $C_8C_7C_6C_2$ est (-179.99°) dans le calcul MP2 et (-179.70°) dans celui B3LYP pour une

	r_s	r_0	B3LYP	$r_m^{(1)}$	MP2
r(C1C2)	1.551(4)	1.556(5)	1.553	1.553(5)	1.546
r(C3C5)	1.561(11)	1.550(7)	1.544	1.546(4)	1.537
r(C4C3)	1.547(4)	1.546(6)	1.544	1.545(5)	1.535
r(C6C7)	–	1.527(5)	1.541	1.519(3)	1.525
r(C7C8)	–	1.340(6)	1.327	1.343(5)	1.334
r(C2C7)	–	1.510(8)	1.512	1.494(7)	1.502
r(C6C9)	–	1.541(10)	1.541	1.544(7)	1.530
r(C6C10)	–	1.543(12)	1.536	1.535(8)	1.526
r(C3C6)	–	1.555(7)	1.565	1.545(4)	1.550
r(C2C5)	1.535(12)	1.544(6)	1.543	1.540(4)	1.537
r(C1C4)	1.556(3)	1.562(5)	1.559	1.554(4)	1.553
\angle (C3C5C2)	94.0(2)	94.2(2)	94.1	94.1(2)	94.3
\angle (C1C4C3)	103.2(1)	103.1(3)	103.1	103.2(2)	103.0
\angle (C2C1C4)	103.1(1)	103.1(3)	103.0	103.1(2)	103.2
\angle (C4C3C5)	99.5(2)	99.9(3)	100.2	99.7(2)	100.2
\angle (C1C2C5)	101.3(4)	101.1(3)	101.0	101.1(2)	101.2
\angle (C5C2C7)	–	101.0(6)	101.2	100.9(4)	100.9
\angle (C6C7C8)	–	126.4(6)	126.9	125.8(4)	126.3
\angle (C7C6C9)	–	111.7(9)	111.2	111.5(6)	111.0
\angle (C3C6C10)	–	113.9(6)	114.3	114.1(4)	114.2
\angle (C9C6C10)	–	107.7(3)	107.9	107.5(2)	108.3
\angle (C2C7C6)	–	106.9(5)	106.6	107.3(4)	106.9
\angle (C5C3C6)	–	101.8(5)	102.0	102.0(3)	102.1
\angle (C4C3C6)	–	110.8(6)	111.0	110.6(5)	110.5
\angle (C3C6C7)	–	101.1(4)	100.5	101.0(3)	100.8
\angle (C1C2C7)	–	107.1(9)	107.8	107.3(5)	106.9
\angle (C2C7C8)	–	126.7(3)	126.5	126.9(2)	126.8
\angle (C3C6C9)	–	110.2(9)	110.3	109.7(6)	110.3
\angle (C7C6C10)	–	112.2(15)	112.6	113.0(10)	112.2
\angle (C1C2C7C8)	–	-109.3(20)	-108.8	-109.0(14)	-109.1
\angle (C1C2C7C6)	–	71.5(17)	71.5	70.9(11)	70.9
\angle (C2C7C6C3)	–	-1.25(21)	-1.16	-0.6(13)	-0.5
\angle (C2C7C6C10)	–	-123.0(11)	-123.2	-122.8(7)	-122.5
\angle (C4C3C6C9)	–	172.0(4)	172.6	172.2(2)	172.2
\angle (C4C3C6C7)	–	-69.6(15)	-69.9	-70.0(10)	-70.5
\angle (C5C3C6C7)	–	35.9(14)	36.1	35.3(10)	35.4
\angle (C8C7C6C2)	–	-179.2(30)	-179.7	-179.9(20)	-180.0
$\sigma_{\text{fit}}/(\text{u}\text{\AA}^2)$		0.0057		0.0032	

Tableau 4.4 – Paramètres géométriques (distances/Å et angles/°) déterminés pour les atomes lourds du camphène par spectroscopie rotationnelle, calculs DFT et *ab initio*. La méthode $r_m^{(1)}$ a été ajustée en utilisant les paramètres : $C_a = 0.120(23)$, $C_b = 0.146(28)$ et $C_c = 0.162(33)$ $u^{1/2}\text{\AA}$

valeur attendue de (-180.00°). En utilisant le programme STRFIT [82], on a obtenu la structure du squelette. Les résultats sont rapportés dans le tableau 4.4. Les autres paramètres sont dérivés statistiquement.

On a obtenu pour la géométrie de la structure r_0 partant du calcul B3LYP une

déviations standard légèrement meilleures ($0,0057 \text{ u}\text{\AA}^2$) qu'en partant de la structure MP2 ($0,0069 \text{ u}\text{\AA}^2$), probablement en raison de la meilleure reproduction des constantes de rotation de la molécule mère par le calcul B3LYP. On a donc retenu la première géométrie r_0 . La structure $r_m^{(1)}$ a été obtenue également en utilisant les deux structures B3LYP et MP2, avec la même déviation standard. La seconde structure a été retenue car les paramètres à l'équilibre sont mieux calculés au niveau MP2. Notons que les coordonnées des atomes C_6 et C_7 sont réelles maintenant. La méthode $r_m^{(1)}$ conduit à ajuster les trois paramètres C_a , C_b et C_c qui décrivent les contributions rovibrationnelles. Leurs valeurs sont similaires à celles obtenues pour le camphre par Kisiel [83]. Dans ce présent travail aucune contrainte sur la structure n'a été imposée. Notons que les coordonnées des atomes lourds déterminées par la géométrie $r_m^{(1)}$ sont en bon accord avec les valeurs provenant de la structure d'équilibre MP2/aug-cc-pVTZ, tandis que la géométrie r_0 est bien reproduite par la structure d'équilibre du calcul B3LYP/6-311++G(2df,p).

4.3 Le β -pinène

Le β -Pinène également appelé 6,6-diméthyl-2-méthylènebicyclo[3.1.1]heptane est un monoterpène bicyclique d'intérêt atmosphérique. Il est émis dans l'atmosphère en grande quantité par les forêts de pins [78]. Il a été également identifié comme un monoterpène majeur émis par 11 plantes différentes [84]. De plus il est émis en grande quantité dans le centre de l'Amazonie par les forêts tropicales [85]. Il est connu par sa courte durée de vie (quelques heures) dans l'atmosphère [86] [87], il participe à la formation des aérosols organiques secondaires [88] [89]. Il réagit avec d'autres produits présents dans l'atmosphère (NO_x , O_3 et OH) pour former d'autres composés oxygénés tel que la nopinone [90] [91]. La structure de l'unique conformère stable (voir figure 4.4) a été optimisée par un calcul *ab initio* MP2/6-311++G(d,p) pour calculer une structure à l'équilibre et la fonctionnelle de la densité au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et M062X/6-311++G(d,p) pour calculer une structure de l'état fondamental. Le spectre de rotation pure de l'espèce mère du β -pinène a été enregistré dans la gamme 2-20 GHz. Ce travail a été réalisé par J-R. Avilés Moreno durant son post-doc au Laboratoire PhLAM. Mon travail a consisté à étudier les dix ^{13}C isotopologues du β -Pinène en abondance naturelle. Comme dans le cas du camphène la difficulté de cette étude est de détecter les transitions des isotopologues en abondance naturelle pour une molécule avec un moment dipolaire faible ($\mu_{total}=0.62$ D avec $|\mu_b| \approx 0.4$ D, $|\mu_a| \approx 0.6$ D et $|\mu_c| \approx 0.1$ D). Ensuite j'ai déterminé les jeux de constantes de rotation et de distorsion centrifuge en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.

Par la suite les constantes de rotation ont été utilisées conjointement avec la structure

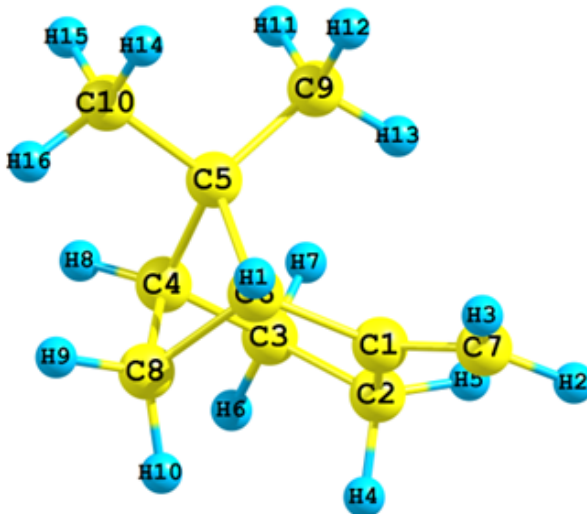


Figure 4.4 – La structure *ab initio* à l'équilibre du β -pinène calculé au niveau MP2/6-311++G(d,p).

d'équilibre pour déterminer les géométries r_s , r_0 et $r_m^{(1)}$ du squelette de carbone en phase gazeuse. Le présent travail fournit la première caractérisation spectroscopique du β -pinène en phase gazeuse.

4.3.1 Résultats expérimentaux

Le spectre de rotation pure du β -pinène (Sigma-Aldrich, 96%) a été enregistré dans la région de 2-20 GHz en utilisant BioSimo, un spectromètre à impulsion microonde à transformée de Fourier couplé à un jet supersonique au laboratoire PhLAM. Le β -Pinène est un liquide, il a été chauffé à une température de 363 K pour le vaporiser. Le néon a été utilisé comme gaz porteur avec une pression de 2 bars. Le mélange a été introduit parallèlement à l'axe de la cavité par un trou de 1 mm de diamètre d'un injecteur pulsé de fréquence 1.5 Hz. Les molécules ont été polarisées dans la cavité avec une impulsion microonde de durée $2\mu\text{s}$. Le signal temporel (FID) détecté a été accumulé et moyenné pour avoir le meilleur rapport signal/bruit. Ensuite chaque transition a été enregistrée à haute résolution.

Une centaine de transitions de type a, b et c ont été enregistrées à haute résolution et ajustées jusqu'à $J=8$ et $K_a=4$ (tableau 4.5). Parmi ces transitions, une dizaine sont structurées. Cette structure complexe a été étudiée d'une façon similaire à celle du camphène. En prenant en compte l'interaction des spins nucléaires de paires d'hydrogène dans les trois méthylènes et en rajoutant un profil Lorentzien sur chaque composante spin-spin calculée par le programme SPCAT, j'ai pu la modéliser (figure 4.5)

Constantes	Expérience	B3LYP ^{a,b}	M06-2X ^{a,b}	MP2 ^{b,c}
A/MHz	1901.889140(175)	-1.2	-0.5	0.1
B/MHz	1293.661042(80)	-2.1	-0.4	0.7
C/MHz	1150.831087(81)	-1.8	-0.3	0.3
Δ_J /kHz	0.07720(80)	-24	-4.8	-
Δ_{JK} /kHz	0.0386(40)	-197	-13.4	-
Δ_K /kHz	0.0892(85)	-52	-13.5	-
δ_J /kHz	0.01943(41)	-73	-5.3	-
δ_K /kHz	0.0448(91)	315	-0.1	-
RMS/kHz	2.7	-	-	-
$ \mu_a /D$	-	0.43	0.42	0.49
$ \mu_b /D$	-	0.58	0.56	0.62
$ \mu_c /D$	-	0.12	0.13	0.14

Tableau 4.5 – Paramètres spectroscopiques du β -pinène, [a] Différence en (%) des constantes de l'état fondamental du calcul anharmonique. [b] Base 6-311++G(d,p). [c] Différence en (%) des constantes à l'équilibre.

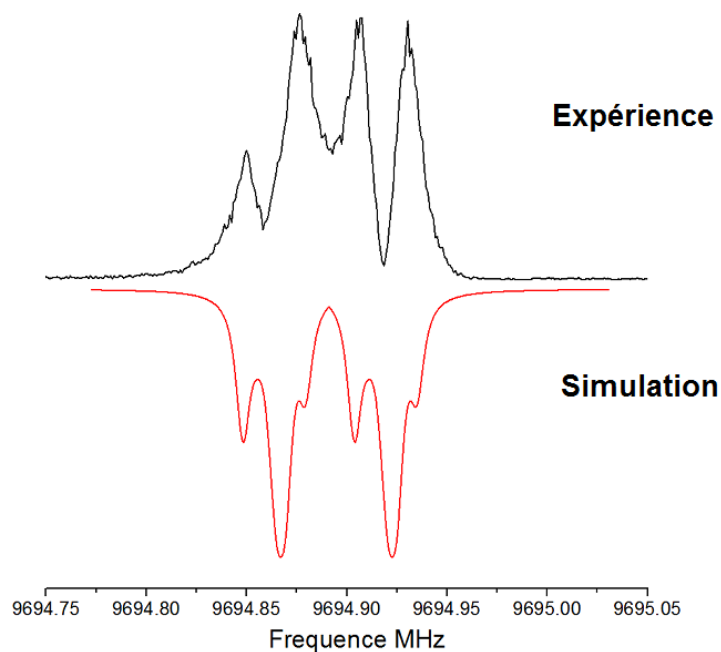


Figure 4.5 – Transition expérimentale (noir) et la simulation (rouge) associée à deux composantes Doppler de la transition $J_{KaKc} = 3_{21} - 2_{12}$ du β -pinène. L'interaction nucléaire spin-spin a été modélisée pour les trois paires des atomes d'hydrogène. La simulation a été faite en ajustant un profil Lorentzien avec une largeur à mi-hauteur égale à 7.4 kHz à chaque composante hyperfine.

4.3.1.1 Les isotopologues ^{13}C du β -Pinène

Pour étudier les isotopologues ^{13}C du β -Pinène, d'abord j'ai optimisé les conditions expérimentales (durée d'injection : $950\mu\text{s}$ à la place de 900, FID : $450\mu\text{s}$ à la place de 500, la pression du gaz porteur : 4 bars à la place de 2) ensuite j'ai utilisé l'amplificateur optionnel (AF44)(Figure 3.3) ce qui m'a permis d'augmenter le rapport signal sur bruit d'un facteur 16. Par la suite le même travail que celui du camphène a été fait pour prédire les constantes des 10 isotopologues et les corriger avec le même écart provenant du calcul de chimie quantique MP2. Une dizaine de transitions de type -a et -b ont été mesurées jusqu'à $J=6$ et $K_a=1$. Les fréquences des transitions ont été ajustées avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A et dans la représentation I^r (équation 1.43) du chapitre 1 en utilisant le programme SPFIT/SPCAT de H.M. Pickett [80]. Les résultats sont rapportés dans le tableau 4.6.

4.3.2 La structure du β -pinène

Comme dans le cas du camphène, le premier essai de détermination de la structure du squelette des carbones du β -pinène a été faite en utilisant la méthode (r_s). Les coordonnées des atomes du carbone ont été déterminées en utilisant les équations de Kraitchman (équation 1.62) rapportées dans le chapitre 1. Les coordonnées portent des erreurs comme l'a suggéré Costain, et l'erreur sur la coordonnée z est donnée par $\delta z = 0.0015/|z|$. Malheureusement, comme dans le cas du camphène cette méthode a

Constantes	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$
A/MHz	1899.8107(10)	1895.8035(45)	1878.2029(64)	1891.7105(11)	1900.9961(15)
B/MHz	1287.27072(27)	1283.7245(12)	1291.1367(17)	1291.59469(33)	1289.75731(41)
C/MHz	1145.30340(11)	1141.54329(66)	1143.14149(75)	1145.46166(15)	1147.59339(20)
Δ_J/kHz	0.07780(84)	0.0755(66)	0.0665(61)	0.0779(13)	0.0710(19)
RMS/kHz	0.2	0.5	1.1	0.5	0.6
N	12	12	14	16	14
	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$
A/MHz	1894.0328(42)	1885.8091(68)	1881.7682(45)	1878.4290(25)	1897.8335(20)
B/MHz	1291.1235(11)	1276.9992(16)	1286.3789(12)	1283.15066(69)	1273.53678(55)
C/MHz	1150.04857(58)	1132.08127(78)	1148.60619(67)	1146.60842(35)	1133.86192(27)
Δ_J/kHz	0.0756(55)	0.0805(65)	0.0724(70)	0.0719(33)	0.0777(26)
RMS/kHz	0.6	0.8	0.6	1.0	0.8
N	13	13	12	14	13

Tableau 4.6 – Paramètres spectroscopiques des isotopologues ^{13}C du β -pinène. Les valeurs des constantes quartiques Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K ont été fixées aux valeurs déterminées de l'espèce mère.

conduit à deux coordonnées imaginaires c et a des atomes C_4 et C_6 (voir tableau 4.7).

La même méthodologie a été appliquée pour déterminer la structure du squelette. Donc on a fait appel aux deux méthodes r_0 et $r_m^{(1)}$. En utilisant le programme STRFIT [82], on a obtenu la structure du squelette des atomes du carbone. Les résultats sont rapportés dans le tableau 4.8. On a obtenu les deux géométries, en partant du calcul MP2/6-311++G(d,p). Pour $r_m^{(1)}$ les valeurs des deux angles (C4C3C2) et (C5C4C3) ont été supposées égales. En effet sans cette contrainte, basée sur le calcul MP2 (les valeurs de ces deux angles sont respectivement : 110.934° et 110.921°) l'ajustement ne converge pas. Cette méthode a été appliquée avec l'utilisation des trois paramètres C_a , C_b et C_c qui décrivent la contribution rovibrationnelle. Pour r_0 l'ajustement a convergé sans la nécessité de poser cette contrainte. Les valeurs des longueurs de liaison CH et des angles CCH ont été fixées à celles du calcul MP2 pour ajuster les deux méthodes. On remarque que la valeur de l'angle diédral contenant la double liaison C=C obtenue par la méthode $r_m^{(1)}$ dans le cas du β -pinène vaut $179.8 (5)^\circ$ qui est très proche de celle déterminée dans le cas du camphène dont la valeur est de $179.9 (20)^\circ$.

	a_s	b_s	c_s
C1	1.3738 (11)	-0.4896(31)	-0.2374 (63)
C2	1.6925 (9)	0.8472(18)	0.3966 (38)
C3	0.4235 (36)	1.6591(9)	0.7853 (19)
C4	-0.7888 (19)	1.2019(13)	0.044*i(41)
C5	-1.0732 (14)	-0.3031(50)	0.1860 (81)
C6	0.133*i(12)	-0.5592(27)	-0.8910 (17)
C7	2.2318 (7)	-1.5225(10)	-0.2203 (68)
C8	-0.3299 (46)	0.8436(18)	-1.4639 (10)
C9	-0.8581 (18)	-0.9124(17)	1.5860 (10)
C10	-2.4671 (6)	-0.7129(21)	-0.2977 (51)

Tableau 4.7 – Coordonnées de substitution (r_s) (Å) pour les atomes de carbone de la molécule du β -pinène, dans le système d'axes principaux.

	r_s	$r_m^{(1)}$	r_0	MP2
r(C1C2)	1.514(4)	1.515(10)	1.524(8)	1.520
r(C2C3)	1.556(3)	1.547(7)	1.549(6)	1.551
r(C4C3)	-	1.535(9)	1.542(8)	1.532
r(C5C4)	-	1.548(9)	1.556(9)	1.560
r(C6C5)	-	1.566(11)	1.579(11)	1.571
r(C7C1)	1.342(3)	1.339(5)	1.340(5)	1.345
r(C8C4)	-	1.556(8)	1.553(12)	1.553
r(C9C5)	1.542(8)	1.530(9)	1.522(12)	1.523
r(C10C5)	1.531(4)	1.531(6)	1.537(08)	1.529
r(C1C6)	-	1.495(13)	1.496(11)	1.500
r(C8C6)	-	1.556(8)	1.563(7)	1.556
∠(C3C2C1)	113.2(1)	113.4(2)	113.4(2)	113.0
∠(C4C3C2)	-	111.3(3)	111.2(3)	110.9
∠(C5C4C3)	-	111.3(3)	110.7(6)	110.9
∠(C6C5C4)	-	86.1(4)	85.6(5)	85.6
∠(C7C1C2)	-	122.7(6)	122.6(5)	123.1
∠(C8C6C5)	-	86.9(8)	87.0(6)	87.3
∠(C9C5C4)	-	118.9(7)	118.0(5)	119.0
∠(C10C5C6)	-	112.1(10)	111.2(10)	111.7
∠(C7C1C6)	-	123.1(7)	123.2(7)	122.8
∠(C9C5C10)	107.9(4)	108.2(6)	108.7(6)	109.0
∠(C9C5C6)	-	117.9(6)	118.0(5)	118.0
∠(C4C5C10)	-	112.1(6)	111.9(6)	111.9
∠(C6C8C4)	-	86.1(3)	86.3(3)	86.4
∠(C5C4C8)	-	87.4(5)	88.2(6)	87.7
∠(C1C6C8)	-	109.5(7)	109.4(6)	109.3
∠(C6C1C2)	-	114.2(4)	114.2(4)	114.0
∠(C1C6C5)	-	109.1(6)	108.8(6)	108.5
∠(C8C4C3C2)	-	-36.8(5)	-36.5(5)	-35.4
∠(C9C5C6C1)	-	-38.4(8)	-38.7(9)	-38.0
∠(C7C1C6C5)	-	119.3(10)	119.0(12)	117.4
∠(C7C1C2C3)	-156.0(4)	-156.2(8)	-155.9(8)	-153.6
∠(C4C3C2C1)	-	-21.6(10)	-21.8(10)	-23.9
∠(C5C4C3C2)	-	57.9(10)	58.9(9)	59.7
∠(C6C5C4C3)	-	-81.9(12)	-82.9(8)	-83.0
∠(C8C6C5C4)	-	-27.2(8)	-26.6(5)	-26.7
∠(C9C5C4C3)	-	37.9(11)	37.0(8)	36.8
∠(C10C5C6C1)	-	-165.0(6)	-165.3(6)	-165.5
∠(C7C1C2C6)	-	-180.3(20)	-179.8(5)	-179.8
$\sigma_{\text{fit}}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	-	0.0079	0.0081	-

Tableau 4.8 – Paramètres géométriques (distances/Å et angles/°) déterminés pour les atomes lourds du β -pinène par spectroscopie rotationnelle et *ab initio*. La méthode $r_m^{(1)}$ a été utilisée en ajustant les paramètres : $C_a = 0.100(62)$, $C_b = 0.066(52)$ et $C_c = 0.064(60)$ $u^{1/2}\text{\AA}$

4.4 Le α -pinène

L' α -pinène également appelé triméthyl-2,6,6-bicyclo[3.1.1]hept-2-ène est un monoterpène bicyclique d'intérêt atmosphérique. C'est l'isomère du β -pinène. L'émission globale de l' α -pinène dans l'atmosphère est estimée à 50 Tg.yr^{-1} [92]. Cette molécule, comme les deux autres, est émise par des sources biogéniques dans l'atmosphère [93] surtout les forêts de pins [94]. L'ozonolyse de l' α -pinène est la réaction majeure de cette molécule qui conduit à la formation d'aérosols dans l'atmosphère [95]. La structure du conformère stable et unique (figure 4.6) a été optimisée au niveau *ab initio* MP2/6-311++G(d,p) pour calculer une structure à l'équilibre et la fonctionnelle de la densité au niveau B3LYP/6-311++G(d,p) et M062X/6-311++G(d,p) pour calculer une structure de l'état fondamental. Le spectre de rotation pure de l'espèce mère du α -pinène a été enregistré dans la gamme 2-20 GHz. Ce travail a aussi été fait par J-R. Avilés Moreno durant son post-doc au Laboratoire PhLAM. Mon travail consistait à étudier les dix isotopologues ^{13}C du α -pinène en abondance naturelle. La difficulté de cette étude est comme auparavant de détecter les transitions des isotopologues en abondance naturelle pour une molécule qui a 0.11 D pour les deux composantes les plus intenses μ_a et μ_b .

Au niveau expérimental, je n'ai pas eu assez de temps pour chercher toutes les transitions. J'ai cependant identifié deux transitions dont une illustré sur la figure 4.7. Le travail sera poursuivi pour trouver plus de transitions et essayer de déterminer les constantes de rotation ce qui nous va permettre de déterminer la structure du squelette des atomes de carbone et de la comparer avec le β -pinène.

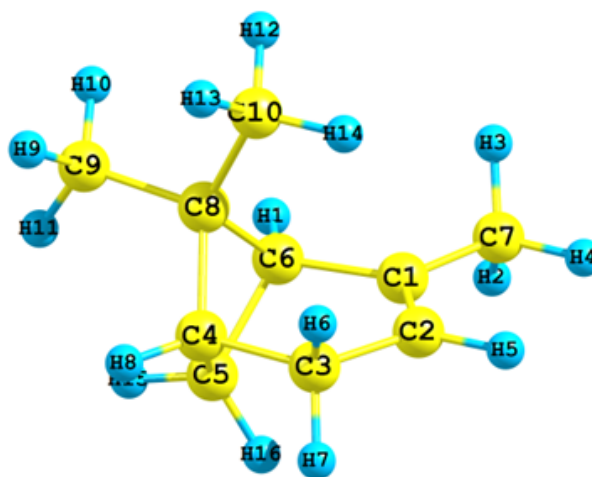


Figure 4.6 – La structure *ab initio* de l' α -pinène calculée au niveau MP2/6-311++G(d,p).

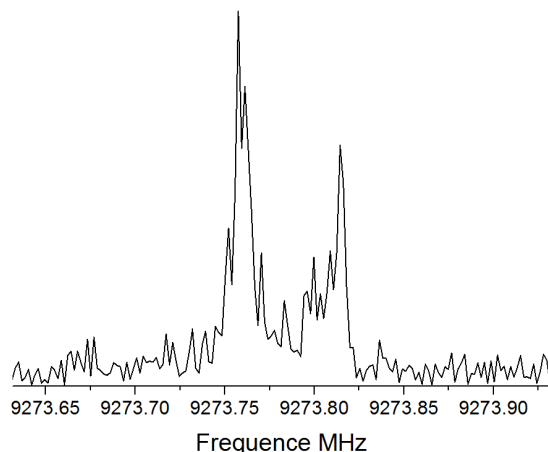


Figure 4.7 – Transition $J_{KaKc} = 4_{04} - 3_{03}$ associé à un isotopologue ^{13}C de l' α -pinène probablement C_1 .

4.5 Conclusion

Trois monoterpènes ($C_{10}H_{16}$), le camphène, le β -pinène et l' α -pinène ont été étudiés dans la région microonde 2-20 GHz. Le spectre de rotation pure de la molécule mère et des dix isotopologues ^{13}C des deux premiers ont été enregistrés, tandis que pour l' α -pinène le travail concernant les isotopologues ^{13}C est en cours de progression. Les signaux expérimentaux ont été analysés avec l'aide de calculs de chimie quantique. La structure associée à l'interaction entre les spins nucléaires de paires d'atomes d'hydrogène dans les méthylènes a été mise en évidence et modélisée. Les constantes de rotation ont été utilisées pour déterminer la structure du squelette des carbones en phase gazeuse du camphène et de β -pinène en utilisant les méthodes r_s , r_0 et $r_m^{(1)}$. Comme perspective : nous souhaitons poursuivre le travail du α -pinène et étudier de la même manière le sabinène, dans le but d'avoir une base de données utile pour les études concernant la cinétique des réactions de ces monoterpènes [75] dans la troposphère.

Chapitre 5

Étude spectroscopique de monoterpènes oxygénés et de leurs complexes hydratés

5.1 Intérêt de l'étude

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté une étude concernant trois monoterpènes d'intérêt atmosphérique. Ces monoterpènes réagissent avec d'autres composés présents dans l'atmosphère pour produire des composés oxygénés. Ces produits sont connus pour contribuer à la formation des aérosols organiques secondaire [73] [95] et réagir avec l'ozone dans la troposphère [96]. Les aérosols en général jouent un rôle important dans différents processus environnementaux. Ils affectent la Terre en diffusant la lumière et en étant des noyaux de condensation. D'un point de vue physico-chimique les monoterpènes oxygénés sont très intéressants car ils possèdent un atome d'oxygène, ce qui favorise le processus d'hydratation que nous avons étudié.

Dans ce chapitre nous présentons l'étude en phase gazeuse de deux molécules : une cétone qui est la nopinone ($C_9H_{14}O$) et un alcool qui est le fenchol ($C_{10}H_{18}O$) (Figure 5.1) ainsi que leurs complexes hydratés.

L'étude de la nopinone a d'abord consisté en la détermination de sa structure géométrique puis en l'étude des complexes hydratés, afin d'identifier les conformères les plus stables en phase gazeuse dans le jet. Dans cette étude on a déterminé la structure de la nopinone en se basant sur l'utilisation des constantes de rotation obtenues pour la molécule mère et les isotopologues ^{13}C et ^{18}O . De plus l'étude des complexes a abouti à l'identification de trois monohydrates, de deux dihydrates et de deux trihydrates.

L'étude du fenchol a consisté à identifier le spectre des conformères de la molécule mère, pour ensuite passer à l'étude de ses complexes hydratés. Cette molécule se présente sous la forme de deux stéréoisomères appelé endo- et exo-fenchol. A ce jour on a pu mettre en évidence les deux isomères en phase gazeuse, avec une possibilité d'avoir plusieurs conformères pour chaque isomère. Au niveau de l'étude des complexes, on a pu identifier un monohydrate pour l'endo-fenchol.

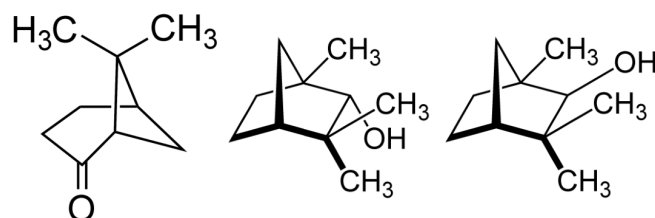


Figure 5.1 – Structure de la nopinone, et des deux stéréoisomères du fenchol (endo- et exo-fenchol).

5.2 La nopinone

Dans leur article [97], Yu et al. ont étudié en détails l'oxydation par O_3 de quatre monoterpènes, parmi lesquels l' α - et le β -pinène (Chapitre 4) et ils ont rapporté les produits émis pendant cette réaction. Un produit majeur de l'oxydation par O_3 du β -pinène est la nopinone. Par la suite des études similaires [98] [90] sur la même réaction ont aussi montré que la nopinone est son produit majeur. D'autres études ont été faites sur la réaction du β -pinène avec le radical OH [70] [91] qui ont montré que la nopinone est aussi un des produits majeurs de cette réaction. La nopinone ($C_9H_{14}O$) appelée aussi 6,6-Dimethylbicyclo[3.1.1]heptan-2-one, possède un seul conformère. La structure du conformère stable unique a été optimisée en utilisant les théories de la fonctionnelle de la densité et *ab initio*. Le spectre de rotation pure de la nopinone a été enregistré dans la gamme 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo. Les signaux provenant de l'espèce mère et des dix isotopologues ^{13}C et ^{18}O ont été observés en abondance naturelle. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuges ont été ajustées en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A (équation 1.43) et la représentation I^r . Une structure complexe de quelques dizaines de transitions résultant d'une interaction magnétique associée aux paires de noyaux d'atomes d'hydrogène dans les groupements méthylènes a été observée et modélisée. Les constantes de rotation ont été utilisées conjointement avec la structure d'équilibre pour déterminer la géométrie des atomes lourds (carbones et oxygène) en phase gazeuse en utilisant les méthodes r_s , r_0 et $r_m^{(1)}$. Ce travail fournit la première caractérisation spectroscopique de la nopinone en phase gazeuse. Dans le présent chapitre on présente la première détermination d'une structure basée sur l'expérience, sachant qu'une étude concernant la structure de la nopinone a été faite en cristallographie [99]. Elle est basée sur l'analyse de diffraction des rayons X, et sera discutée.

5.2.1 Calculs de chimie quantique

Les calculs de chimie quantique ont été effectués en utilisant Gaussian 09 [59]. Un calcul de départ optimisé par au niveau HF est d'abord effectué. La structure de la nopinone a été ensuite optimisée à l'aide du calcul *ab initio* au niveau MP2 [33], avec une base de Dunning aug-cc-pVTZ [57], afin d'obtenir une structure à l'équilibre qui pourra être comparée avec les paramètres structuraux expérimentaux (Figure 5.2). Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant les fonctionnelles de la densité B3LYP [44] et M06-2X [45] avec la base 6-311++G(2df,p), et le calcul *ab initio* MP2/6-311++G(d,p).

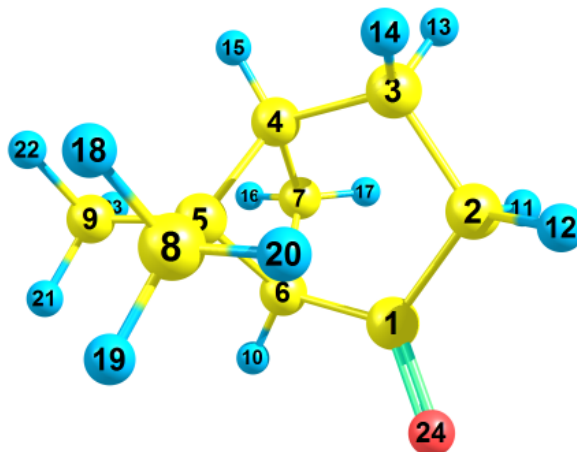


Figure 5.2 – Structure à trois dimensions de la nopinone issue du calcul *ab initio* MP2/aug-cc-pVTZ.

Les constantes de rotation (A , B et C), et de distorsion centrifuge quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) ont été calculées pour l'espèce mère, ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent. Les composantes du moment dipolaire calculées montrent que les transitions intenses sont de type a et b et les transitions de type c sont plus faibles. Concernant la rotation interne des deux groupements méthyle, deux calculs au niveau M06-2X et B3LYP avec la base 6-311++G(2df,p) montrent que les deux groupements méthyle, C(8)H₃ et C(9)H₃ ont des barrières très élevées, 1337 et 1421 cm⁻¹ respectivement.

5.2.2 Résultats expérimentaux

La nopinone est un liquide, elle a été chauffée à une température de 343 K pour la vaporiser. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 3 bars. Le mélange a été introduit parallèlement à l'axe de la cavité par un trou de 1 mm de diamètre avec un injecteur pulsé à la fréquence 1.5 Hz. Les molécules ont été polarisées dans la cavité avec une impulsion microonde de durée 2 μ s. Le signal temporel (FID) détecté a été accumulé et moyenné pour augmenter le rapport signal/bruit. Ensuite chaque transition a été enregistrée à haute résolution. La résolution spectrale dépend du nombre de points choisi. Pour la molécule mère et les isotopologues ¹³C le nombre de point choisi est 65536, la résolution correspondante est de 1.84 kHz. Pour l'isotopologue ¹⁸O, le nombre de point choisi est 32768, la résolution correspondante est 3.7 kHz.

Une centaine de transitions des trois types (a, b et c) a été enregistrée à haute résolution, jusqu'à $J=8$ et $K_a=6$. Entre trente et quarante transitions de type a et b pour

les isotopologues ^{13}C et une vingtaine de transitions de même type pour l'unique isotopologue ^{18}O ont été observées et enregistrées à haute résolution. J'ai mentionné dans le chapitre 3 que pour avoir une polarisation maximale il faut que la condition $\pi/2$ soit satisfaite, pour cela l'amplitude du champ électrique a été ajustée en fonction du type de la transition, pour compenser la valeur de la composante du moment dipolaire. La plus grande puissance a été utilisée pour les transitions de type c et la plus faible pour celles de type b, ce qui est bon accord avec les calculs théoriques qui prédisent que $|\mu_b| > |\mu_a| > |\mu_c|$.

5.2.3 Analyse du spectre

Les paramètres moléculaires des transitions ont été ajustés pour reproduire les fréquences des transitions observées avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A et dans la représentation I^r (équation 1.43) en utilisant la suite de programme H.M. Pickett [80]. Au total 119 transitions ont été mesurées à haute résolution dont une vingtaine ont une structure complexe avec plusieurs composantes de différentes intensités comme dans le cas du camphène et du β -pinène.

Cette structure complexe a été associée à l'interaction magnétique entre les spins nucléaires de deux hydrogènes proches des trois groupements méthylènes. En se basant sur le calcul MP2/aug-cc-pVTZ, nous avons calculé les tenseurs D_{ij} de l'équation 1.57 des trois groupes : $H_{11} - H_{12}$, $H_{13} - H_{14}$ et $H_{16} - H_{17}$, de distances : 174.7 pm, 175.2 pm et 177.3 pm respectivement.

Pour reproduire le profil de raie expérimental des transitions $J_{KaKc} = 2_{02} - 1_{11}$ et $4_{32} - 3_{31}$ (figure 5.3), 484 et 410 composantes hyperfines ont été additionnées et sur chacune d'entre elles, un profil Lorentzien a été ajusté avec une largeur à mi-hauteur de 5 et 4 kHz respectivement. La figure 5.3 montre qu'on est capable de reproduire cette structure complexe. On observe un bon accord en fréquence, sur les intensités cet accord est qualitatif.

Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge de l'espèce mère sont reportées dans le tableau 5.1. Notons que les constantes de rotation à l'équilibre avec la méthode MP2 reproduisent les valeurs expérimentales de l'état fondamental, avec un accord meilleur que 1%. Pour analyser les spectres des isotopologues de la nopinone, on a substitué les neuf ^{13}C et le seul isotopologue ^{18}O en utilisant le programme CORSCL [81] en se basant sur la structure MP2/aug-cc-pVTZ. Les valeurs des constantes de rotation trouvées ont été corrigées en utilisant le rapport entre les constantes de rotation calculées et celles de l'expérience de l'espèce mère.

Dans le tableau 5.2 sont rapportées les constantes de rotation et de distorsion centrifuges. La constante δ_K a été fixée à sa valeur de la molécule mère pour tous les isotopo-

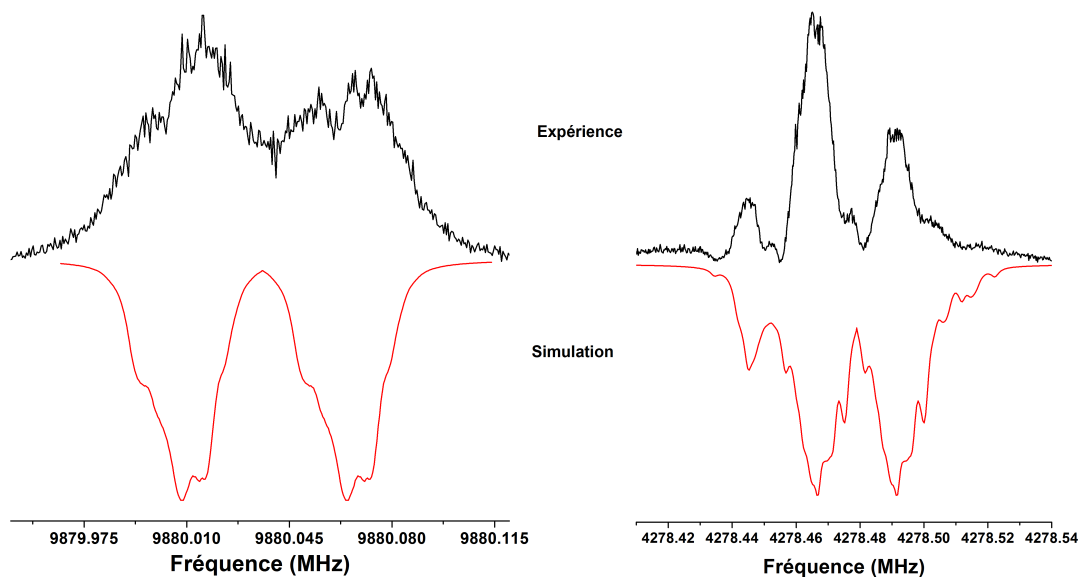


Figure 5.3 – Transition expérimentale (noir) et la simulation (rouge) de la structure complexe associée à deux composantes Doppler des deux transitions $J_{K_a K_c} = 4_{32} - 3_{31}$ (à gauche) $J_{K_a K_c} = 2_{02} - 1_{11}$ (à droite) de la nopinone. L'interaction nucléaire spin-spin a été modélisée pour les trois paires des atomes d'hydrogène les plus proches. La simulation a été faite en utilisant un profil Lorentzien avec une largeur à mi-hauteur de 5 et 4 kHz respectivement, ajusté à chaque composante hyperfine.

logues. La constante Δ_K a été fixée à sa valeur l'espèce mère pour les isotopologues $^{13}\text{C}_5$ et ^{18}O et pour ce dernier Δ_{JK} a été fixée aussi à sa valeur de l'espèce mère.

Comme dans le cas du camphène et du β -pinène, l'ensemble des constantes de rotation de l'espèce mère et des isotopologues a été utilisé pour déterminer la structure expérimentale de la nopinone.

5.2.4 La structure de la nopinone

La même méthodologie a été utilisée pour la nopinone que pour les deux autres molécules afin de déterminer la structure des atomes lourds (carbones et oxygène). Un premier essai de détermination de la structure des atomes lourds a été faite en utilisant la méthode (r_s). Malheureusement comme pour les deux autres cas, cette méthode a conduit à deux coordonnées imaginaires (c) et (a) pour les atomes C_4 et C_6 respectivement (tableau 5.3). En comparant la structure du β -pinène avec celle de la nopinone, on observe qu'elles sont très proches, ce qui montre qu'après l'oxydation du β -pinène et la formation de la nopinone, la structure moléculaire garde la même géométrie grâce à la rigidité du

bicycle. Pour déterminer les paramètres de structure de la nopinone, on a utilisé les deux méthodes r_0 et $r_m^{(1)}$.

En utilisant le programme STRFIT [82], on a obtenu la structure des atomes lourds. Les résultats sont rapportés dans le tableau 5.4.

En partant du calcul MP2/aug-cc-pVTZ, deux ajustements ont été réalisés pour obtenir les géométries r_0 et $r_m^{(1)}$. Pour $r_m^{(1)}$ les deux angles (C4C3C2) et (C5C4C3) ont été ajustés à la même valeur. En effet sans cette contrainte basée sur le calcul MP2 où la différence entre les deux angles est de 0.116° , l'ajustement ne converge pas. Cette méthode implique trois paramètres C_a , C_b et C_c qui décrivent la contribution rovibrationnelle. Concernant r_0 l'ajustement a pu converger sans la nécessité de poser cette contrainte. Les paramètres associés aux longueurs de liaison CH et aux angles CCH ont été fixés aux valeurs du calcul MP2.

Pour comparer au mieux les deux structures, je présente dans le tableau 5.4 la structure de la nopinone comparée à celle du β -pinène. On observe clairement que les deux géométries sont très proches l'une de l'autre. Cela montre la rigidité de la structure de ce type de molécules qui est presque intacte après oxydation du β -pinène pour produire la nopinone. D'autre part, en regardant la valeur de l'angle dièdre (OC1C2C6) de $-179.9(15)^\circ$, celle-ci est très bien ajustée par la méthode $r_m^{(1)}$. Cette valeur a été fixée à 180.0° dans l'étude du camphre faite par Kisiel et al. [83]. Finalement les longueurs de liaison C=O(r_0)= 1.214(4)Å et C=O($r_m^{(1)}$)=1.215(5)Å sont très proches de celles déterminées pour le camphre [83] et la fenchone [100] [101].

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre	
	Expérience	B3LYP ^a	M062X ^a	MP2 ^b
A/MHz	1923.079394(124)	1926.79(-0.2%)	1937.09(-0.7%)	1922.55(0.02%)
B/MHz	1297.571854(78)	1284.45(-1.0%)	1311.77(-1.1%)	1308.29(0.8%)
C/MHz	1164.017499(85)	1157.29(-0.6%)	1175.52(-1.0%)	1167.43(0.3%)
Δ_J /kHz	0.10346(79)	0.09813(-5.15%)	0.1016(1.7%)	0.10079(-2.5%)
Δ_{JK} /kHz	-0.0942(37)	-0.0612(-30.88%)	-0.0812(13.8%)	-0.0734(-22.1%)
Δ_K /kHz	0.1311(56)	0.0906 (35.02%)	0.1017(22.4%)	0.0922(29.7%)
δ_J /kHz	0.03110(47)	0.02851(8.33%)	0.0304 (2.2%)	0.0296(4.8%)
δ_K /kHz	-0.0324(110)	-0.0485(-49.69%)	-0.0162(-50.0%)	-0.0144(55.6%)
RMS/kHz	1.86	-	-	-
$ \mu_a /D$	-	2.25	2.18	2.47
$ \mu_b /D$	-	2.64	2.64	3.06
$ \mu_c /D$	-	0.32	0.35	0.8

Tableau 5.1 – Paramètres spectroscopiques de la nopinone, (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

Constantes	$^{13}C_1$	$^{13}C_2$	$^{13}C_3$	$^{13}C_4$	$^{13}C_5$
A/MHz	1920.96273(46)	1916.68508(31)	1898.37181(21)	1912.52742(21)	1922.22159(18)
B/MHz	1291.42523(17)	1287.81886(16)	1295.23573(13)	1295.39145(14)	1293.52330(14)
C/MHz	1158.55460(13)	1154.91052(12)	1155.910888(85)	1158.396672(98)	1160.63618(10)
Δ_J /kHz	0.1015(16)	0.0963(14)	0.1000(12)	0.0999(13)	0.1016(15)
Δ_{JK} /kHz	-0.0907(62)	-0.0656(78)	-0.0991(55)	-0.0841(56)	-0.0973(84)
Δ_K /kHz	0.143(37)	0.155(22)	0.105(11)	0.150(11)	[0.1311]
δ_J /kHz	0.0308(13)	0.0260(12)	0.02855(89)	0.03104(97)	0.0297(10)
RMS/kHz	1.23	1.27	1.06	1.05	1.13
N	42	43	42	39	38
	$^{13}C_6$	$^{13}C_7$	$^{13}C_8$	$^{13}C_9$	^{18}O
A/MHz	1914.89569(23)	1902.37298(48)	1899.23767(29)	1919.00840(40)	1895.75670(29)
B/MHz	1294.993562(96)	1290.13956(13)	1286.92061(10)	1277.10613(11)	1266.94249(39)
C/MHz	1163.189369(78)	1161.766614(98)	1159.804706(77)	1146.468358(82)	1130.08034(32)
Δ_J /kHz	0.09900(91)	0.10113(91)	0.10215(98)	0.09883(79)	0.1035(35)
Δ_{JK} /kHz	-0.0882(57)	-0.0853(62)	-0.0882(58)	-0.0796(60)	[-0.0942]
Δ_K /kHz	0.163(19)	0.094(35)	0.081(23)	0.151(28)	[0.1311]
δ_J /kHz	0.02902(73)	0.02897(90)	0.03010(82)	0.02842(79)	[-0.0324]
RMS/kHz	0.65	0.67	0.59	0.57	2.2
N	35	35	32	32	21

Tableau 5.2 – Paramètres spectroscopiques des isotopologues de la nopinone. Les valeurs des constantes entre crochets ont été fixées aux valeurs déterminées de l'espèce mère.

	a_s	b_s	c_s
C1	1.3449 (11)	-0.4956(30)	-0.2214 (68)
C2	1.6556 (9)	0.8304(18)	0.4566 (33)
C3	0.3999 (37)	1.6916(08)	0.7594 (20)
C4	-0.8070 (18)	1.2099(12)	0.024*i(60)
C5	-1.0895 (13)	-0.2874(52)	0.1902 (79)
C6	0.138*i(11)	-0.5689(26)	-0.8964 (17)
C7	-0.3326 (45)	0.8352(18)	1.47517 (10)
C8	-0.8591 (17)	-0.8878(17)	-1.59353 (9)
C9	-2.4825 (06)	-0.7110(21)	-0.28366 (53)
O	2.1410 (07)	-1.4177(11)	-0.21850 (69)

Tableau 5.3 – Coordonnées de substitution (r_s) (Å) pour les atomes de carbone et d'oxygène de la nopinone, dans le système d'axes principaux.

	Nopinone			β -pinène	
	r_s	$r_m^{(1)}$	r_0	MP2	$r_m^{(1)}$
r(C1C2)	1.521(5)	1.527(10)	1.536(7)	1.529	1.515(10)
r(C2C3)	1.552(3)	1.544(7)	1.546(6)	1.549	1.547(7)
r(C4C3)	-	1.539(9)	1.543(7)	1.530	1.535(9)
r(C5C4)	-	1.547(10)	1.554(9)	1.560	1.548(9)
r(C6C1)	-	1.500(12)	1.501(10)	1.507	1.495(13)
r(C7C4)	-	1.552(9)	1.550(10)	1.551	1.556(8)
r(C8C5)	1.543(8)	1.531(10)	1.527(12)	1.525	1.530(9)
r(C9C5)	1.531(4)	1.531(6)	1.535(7)	1.529	1.531(6)
r(OC1)	1.218(3)	1.215(5)	1.214(4)	1.220	-
r(C7C6)	-	1.554(7)	1.561(6)	1.571	1.556(8)
r(C5C6)	-	1.570(11)	1.580(11)	1.554	1.566(11)
\angle (C3C2C1)	113.2(1)	114.1(2)	114.1(1)	113.9	113.4(2)
\angle (C4C3C2)	-	111.4(3)	111.3(2)	111.1	111.3(3)
\angle (C5C4C3)	-	111.4(3)	111.0(5)	110.9	111.3(3)
\angle (C6C1C2)	-	115.0(4)	114.9(3)	114.4	114.2(4)
\angle (C7C4C3)	-	108.5(5)	108.7(5)	109.1	-
\angle (C8C5C6)	-	117.6(5)	117.6(4)	117.9	117.9(6)
\angle (C9C5C4)	-	112.4(5)	112.0(6)	111.9	112.1(6)
\angle (OC1C6)	-	123.6(6)	123.7(6)	123.4	-
\angle (C7C4C5)	-	88.4(4)	88.5(6)	87.6	87.4(5)
\angle (C4C5C6)	-	85.9(5)	85.9(6)	85.9	86.1(4)
\angle (C5C6C7)	-	87.3(6)	87.1(6)	87.3	86.9(8)
\angle (C5C6C1)	-	107.7(5)	107.7(6)	106.6	109.1(6)
\angle (OC1C2)	121.7(3)	121.6(5)	121.4(5)	122.2	-
\angle (OC1C6)	-	123.5(6)	123.7(6)	123.4	-
\angle (C1C6C7)	-	108.5(7)	108.7(5)	109.4	109.5(7)
\angle (C8C5C4)	-	120.0(6)	120.1(8)	119.2	118.9(7)
\angle (C9C5C6)	-	110.9(7)	110.8(8)	111.1	-
\angle (C4C7C6)	-	86.6(3)	86.7(3)	86.9	86.1(3)
\angle (C8C5C9)	108.0(4)	108.5(5)	108.7(6)	109.2	108.2(6)
\angle (C4C3C2C1)	-	-15.9(10)	-16.1(9)	-19.2	-21.6(10)
\angle (C5C4C3C2)	-	54.9(10)	55.6(8)	56.4	57.9(10)
\angle (C6C1C2C3)	-	18.8(11)	18.8(11)	22.9	-
\angle (C7C4C3C2)	-	-40.3(6)	-40.1(5)	-38.8	-36.8 (5)
\angle (C8C5C6C1)	-	-38.6(8)	-38.7(9)	-37.2	-38.4(8)
\angle (C9C5C4C3)	-	165.2(8)	165.4(8)	165.0	-
\angle (OC1C6C7)	-	-145.2(8)	-145.9(10)	-148.6	-
\angle (OC1C6C5)	-	121.3(11)	121.2(10)	118.3	-
\angle (OC1C2C3)	-160.9 (5)	-160.7(7)	-160.6(7)	-156.8	-
\angle (C8C5C4C3)	-	35.6(6)	35.9(7)	35.9	37.9(11)
\angle (C8C5C4C7)	-	145.3(6)	145.4(5)	145.6	-
\angle (C9C5C4C7)	-	-85.4(7)	-85.2(8)	-85.4	-
\angle (C3C4C7C6)	-	85.9(6)	85.7(5)	85.4	-
\angle (OC1C2C6)	-	-179.9(15)	-179.4(15)	-179.5	-
$\sigma_{\text{fit}}/(\text{u}\text{\AA}^2)$	-	0.0078	0.0082	-	0.0079

Tableau 5.4 – Paramètres géométriques (distance/ \AA et angles/ $^\circ$) déterminés pour les atomes lourds de la nopinone par spectroscopie rotationnelle et calcul de chimie quantique. La méthode $r_m^{(1)}$ utilise les paramètres : $C_a = 0.092(60)$, $C_b = 0.049(48)$ et $C_c = 0.059(56)$ $u^{1/2}\text{\AA}$.

5.3 Étude des hydrates de la nopinone

L'objectif de l'étude des complexes avec l'eau est de mieux comprendre le processus d'hydratation, et la formation des aérosols atmosphériques. En outre, l'effet de l'humidité relative (HR) sur la formation d'aérosols par les produits d'oxydation semi-volatils du système O_3/α -pinène a été étudié de manière approfondie par D.R. Cocker et al. [102]. Le travail montre que lorsque l'humidité relative augmente la formation d'aérosols secondaires augmente également. C.J. Henningan et al. [103] [104] ont aussi montré que la formation d'aérosol organique est renforcée par la présence d'eau. La stratégie dans notre étude est d'étudier les liaisons hydrogènes qui sont la clé de formation des complexes hydratés. Une publication récente de l'équipe de Schnell [105] a montré la possibilité de détecter des hydrates du camphre, ce que notre équipe avait également observé [106], jusque trois molécules d'eau [107]. Cela nous a motivé à chercher des trihydrates après avoir trouvé les mono- et les dihydrates.

Les défis pour la recherche des complexes nopinone- $(H_2O)_n$ étaient : l'optimisation des conditions expérimentales pour créer les complexes, surtout pour les conformères les moins stables, et ensuite l'attribution des transitions de chaque conformère. Dans cette section, nous allons présenter l'étude depuis les monohydrates jusqu'aux trihydrates. Dans notre étude, nous avons mis en évidence trois monohydrates, deux dihydrates et deux trihydrates. Pour former ces complexes, on a utilisé la ligne décrite dans la section 3.2.7. Pour tester l'efficacité de notre ligne, un test a été fait pour la calibrer en utilisant le glycolaldéhyde et en essayant de trouver le complexe hydraté déjà étudié par J.R. Avilés Moreno et al. [108]. Après avoir trouvé les signaux et ajusté les conditions expérimentales on a commencé les mesures des complexes de la nopinone.

5.3.1 Les monohydrates : nopinone- (H_2O)

Les monohydrates sont les complexes hydratés de la nopinone avec une seule molécule d'eau. Pour étudier les conformères les plus stables des monohydrates, l'utilisation des calculs de chimie quantique est très importante comme point de départ. Des optimisations de structure pour les monohydrates ont abouti à trois complexes stables. Ces calculs ont été faits en utilisant les calculs *ab initio* (MP2) et la fonctionnelle de la densité (B3LYP et M06-2X). Les signaux détectés sont plus faibles que ceux de la molécule isolée. Les spectres de rotation pure des trois monohydrates ont été enregistrés dans la gamme 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge ont été ajustées en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.

5.3.1.1 Calculs de chimie quantique

La structure des monohydrates a été optimisée *ab initio* au niveau MP2/6-311++G(d,p). Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant les fonctionnelles de la densité B3LYP et M06-2X avec la base 6-311++G(2df,p). Les constantes de rotation (A , B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculés ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent. Des transitions de type a intenses, de type b moins intenses et des transitions de type c faibles sont attendues. La figure 5.4 présente les trois structures des complexes monohydratés nopinone-(H₂O).

On observe une liaison hydrogène entre un hydrogène de l'eau et l'oxygène de la nopinone. On remarque aussi que la position de l'oxygène de l'eau est fixée par deux liaisons moins fortes pour les deux premiers et une pour le dernier conformère. Notons que ce dernier n'est pas calculable au niveau MP2/6-311++G(d,p), car il converge vers le conformère 1w(ii). Toutefois avec les calculs de la fonctionnelle de la densité M06-2X et B3LYP, le conformère converge vers un minimum. De la même façon le conformère 1w(ii) ne trouve pas de minimum avec le calcul B3LYP, car il converge vers le conformère 1w(iii). Notons que les deux conformères 1w(ii) et 1w(iii) ont une structure proche qui se diffère par la position de l'oxygène. Dans le cas du 1w(iii) l'oxygène est plus proche de l'hydrogène du groupement méthylène tandis que dans le cas de 1w(ii) il est quasiment au milieu entre le méthylène et le méthyle, cela est représenté dans la figure 5.4. Donc nous retenons dès lors les structures calculées au niveau M06-2X/6-311++G(2df,p).

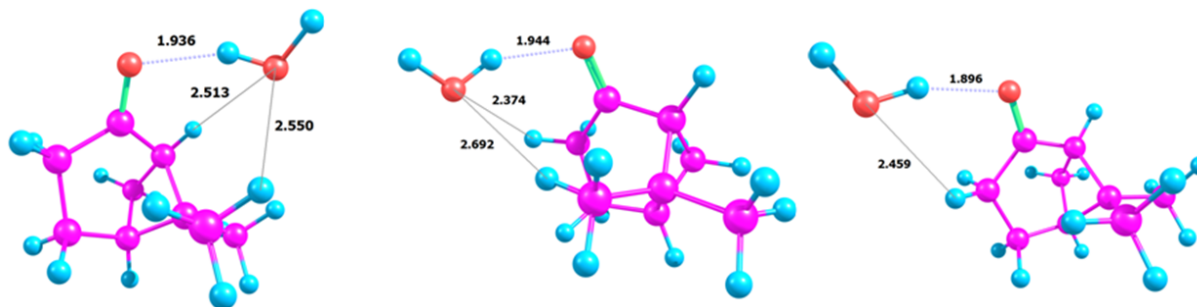


Figure 5.4 – Les trois conformères monohydrates de la nopinone, de gauche à droite, 1w(i) avec $\Delta E = 0.0$ kJ/mol, 1w(ii) avec $\Delta E = 3.2$ kJ/mol et 1w(iii) avec $\Delta E = 3.8$ kJ/mol optimisés au niveau M062X/6-311++G(2df,p). Les distances sont indiquées en Å.

5.3.1.2 Résultats expérimentaux

Les spectres de rotation pure des trois monohydrates ont été enregistrés dans la région de 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo. La température de l'eau dans le bulleur a été stabilisée autour de 40°C. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 3 bars et les autres conditions étaient les mêmes que dans le cas de la nopinone. 82, 65 et 49 transitions ont été sauvegardées à haute résolution et ajustées jusqu'à $J=11$ et $K_a=7$ pour le conformère 1w(i), $J=10$ et $K_a=5$ pour le conformère 1w(ii) et $J=11$ et $K_a=4$ pour le conformère 1w(iii) respectivement.

Comme dans le cas de la nopinone, les paramètres moléculaires ont été ajustés avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A et dans la représentation I^r en utilisant les programmes de H.M. Pickett. Les résultats sont présentés dans les tableaux 5.5, 5.6 et 5.7 avec des transitions sauvegardées à haute résolution présentées dans les figures 5.5, 5.6 et 5.7.

Il faut noter que l'analyse du conformère 1w(iii) n'était pas simple. En effet ce conformère n'a pas de minimum au niveau MP2, ce qui m'a fait douter de sa présence. De plus j'ai eu des difficultés à stabiliser les conditions expérimentales pour observer les transitions, malgré leur forte intensité par rapport aux dihydrates par exemple.

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.	M062X ^a	MP2 ^b	B3LYP ^a	
A/MHz	1322.42943(26)	1334.7 (-0.9%)	1328 (-0.4%)	1333 (-0.8%)	
B/MHz	1005.490986(70)	1075.6 (-6.9%)	1037 (-3.1%)	893 (12.5%)	
C/MHz	756.541343(48)	797.2 (-5.4%)	774 (-2.3%)	704 (7.5%)	
Δ_J /kHz	0.31288(45)	0.16636	-	0.6352	
Δ_{JK} /kHz	-0.0998(19)	0.6201	-	-0.0777	
Δ_K /kHz	-0.114(17)	-0.1555	-	-0.3872	
δ_J /kHz	0.08892(24)	-0.01884	-	0.2021	
δ_K /kHz	0.0735(29)	0.2701	-	0.1244	
RMS/kHz	1.16	-	-	-	
ΔE (kJ/mol)	-	0	0	0	
$ \mu_a /D$	-	2.1	2.7	3.3	
$ \mu_b /D$	-	0.6	0.5	0.8	
$ \mu_c /D$	-	0.1	0.2	0.3	

Tableau 5.5 – Paramètres spectroscopiques du conformère monohydrate 1w(i) de la nopinone. (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.	M062X ^a	MP2 ^b	B3LYP ^a	
A/MHz	1442.1529(20)	1578 (-9.4%)	1643 (-12.2%)	-	
B/MHz	768.51947(23)	836 (-8.7%)	765 (0.5%)	-	
C/MHz	718.98298(20)	772 (-7.3%)	717 (0.3%)	-	
Δ_J /kHz	2.09715(94)	0.20915	-	-	
Δ_{JK} /kHz	-0.8742(54)	0.89328	-	-	
Δ_K /kHz	37.339(50)	-0.58619	-	-	
δ_J /kHz	0.67527(70)	0.03298	-	-	
δ_K /kHz	9.660(44)	-0.00509	-	-	
RMS/kHz	2.13	-	-	-	
ΔE (kJ/mol)	-	3.2	3.5	-	
$ \mu_a $ /D	-	2.2	2.8	-	
$ \mu_b $ /D	-	0.3	1.1	-	
$ \mu_c $ /D	-	0.5	0.3	-	

Tableau 5.6 – Paramètres spectroscopiques du conformère monohydrate 1w(ii) de la nopinone. (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.	M062X ^a	MP2 ^b	B3LYP ^a	
A/MHz	1748.764(12)	1880 (-7%)	-	1807(-3.2%)	
B/MHz	705.90935(21)	697 (1.3%)	-	680(3.8%)	
C/MHz	669.09681(19)	661 (1.2%)	-	645(3.7%)	
Δ_J /kHz	0.74946(57)	0.10575	-	0.18662	
Δ_{JK} /kHz	-2.9620(46)	0.3357	-	-0.18333	
Δ_K /kHz	*	0.6522	-	1.3204	
δ_J /kHz	0.05372(43)	0.00455	-	0.04724	
δ_K /kHz	-1.553(58)	-0.1089	-	-0.0599	
RMS/kHz	1.6	-	-	-	
ΔE (kJ/mol)	-	3.8	-	0.3	
$ \mu_a $ /D	-	3.0	-	3.6	
$ \mu_b $ /D	-	0.7	-	0.5	
$ \mu_c $ /D	-	0.02	-	0.07	

Tableau 5.7 – Paramètres spectroscopiques du conformère monohydrate 1w(iii) de la nopinone. (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p). (*) est fixée à la valeur du calcul B3LYP

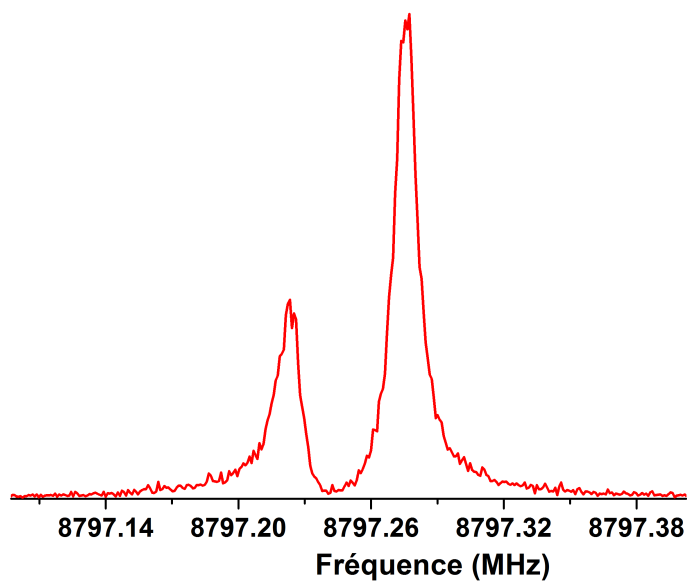


Figure 5.5 – Une transition ($J_{K_a K_c} = 5_{14} - 4_{13}$) du conformère 1w(i), sauvegardée à haute résolution.

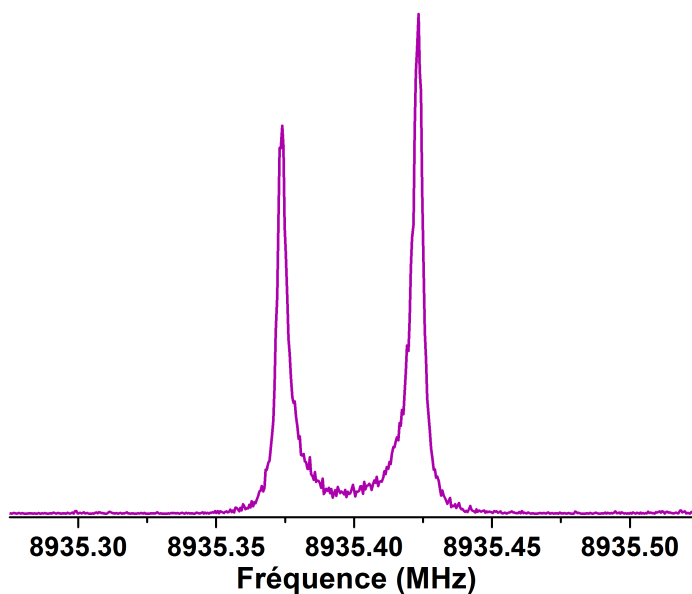


Figure 5.6 – Une transition ($J_{K_a K_c} = 6_{34} - 5_{33}$) du conformère 1w(ii), sauvegardée à haute résolution.

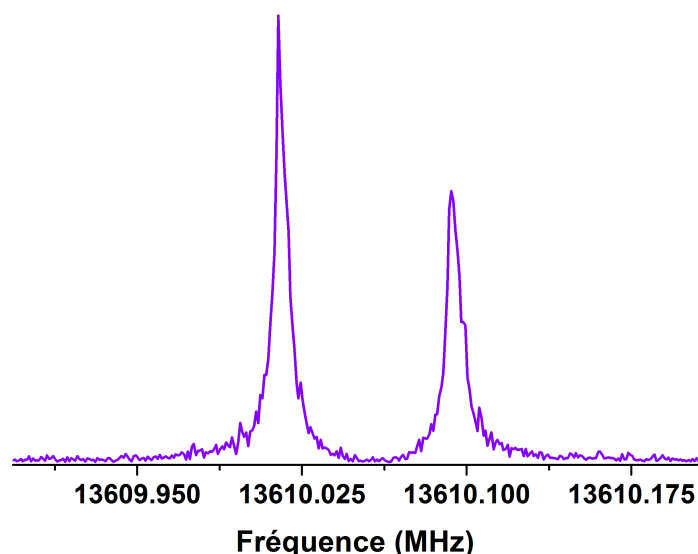


Figure 5.7 – Une transition ($J_{K_a K_c} = 10_{010} - 9_{09}$) du conformère 1w(iii), sauvegardée à haute résolution.

5.3.2 Les dihydrates : nopinone-(H₂O)₂

Les dihydrates sont les complexes hydratés de la nopinone avec deux molécules d'eau. Comme dans le cas des monohydrates l'utilisation des calculs de chimie quantique est très importante comme point de départ. Les optimisations de structure pour les dihydrates a abouti à trouver quatre complexes stables. Ces calculs ont été faits en utilisant les calculs *ab initio* (MP2) et la fonctionnelle de la densité (B3LYP et M06-2X). Deux conformères ont été observés et les signaux détectés sont plus faibles que ceux des monohydrates. Les spectres de rotation pure des dihydrates ont été enregistrés dans la gamme 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge ont été ajustées en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.

5.3.2.1 Calculs de chimie quantique

La structure des dihydrates a été optimisée à l'aide de calculs *ab initio* au niveau MP2 avec la base 6-311++G(d,p). Les paramètres moléculaires et le champs de force harmonique ont également été évalués en utilisant les fonctionnelles de la densité B3LYP et M06-2X avec la base 6-311++G(2df,p). Les constantes de rotation (A, B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculés ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent. Des transitions de type a intenses, type b moins intenses et des transitions de type c faibles sont attendues.

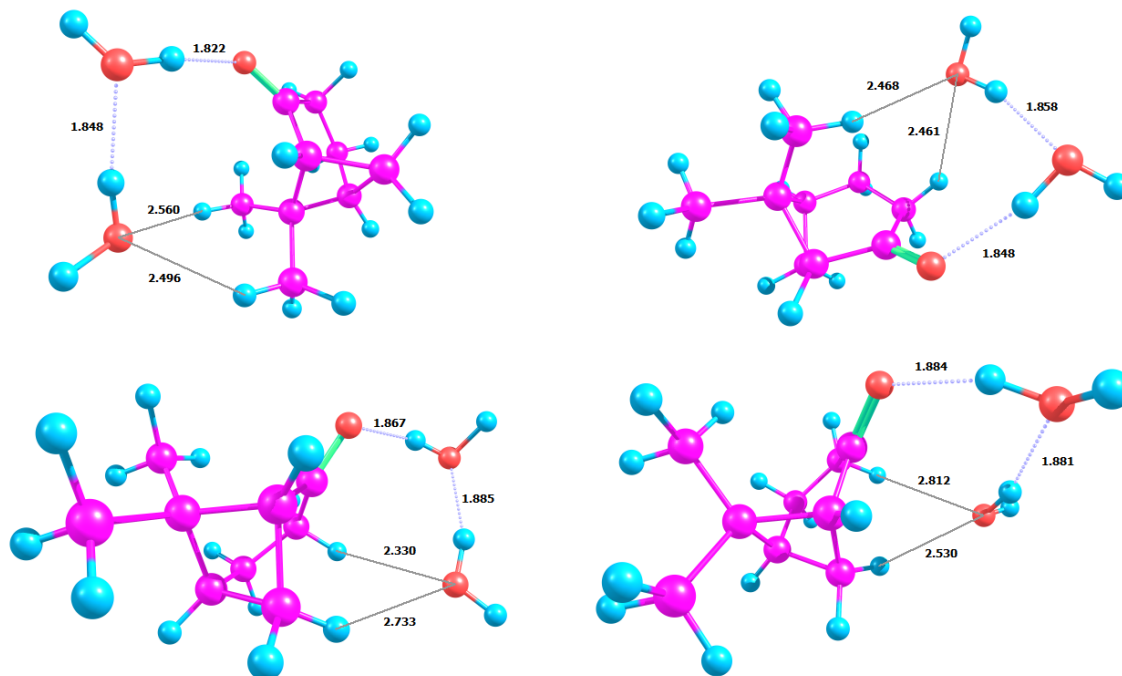


Figure 5.8 – Les quatre conformères dihydrates de la nopinone, 2w(i) avec $\Delta E = 0.0$ kJ/mol, 2w(ii) avec $\Delta E = 2.4$ kJ/mol, 2w(iii) avec $\Delta E = 4.1$ kJ/mol et 2w(iv) avec $\Delta E = 4.9$ kJ/mol optimisés par le calcul MP2/6-311++G(d,p).

La figure 5.8 montre la structure de chacun des complexes dihydratés nopinone-(H₂O)₂. On remarque que les 4 conformères les plus stables résultent d'un complexe entre la nopinone et le dimère de l'eau. Seuls les deux premiers ont été observés par spectroscopie microonde. On observe que la liaison hydrogène H_{dimer}...O_{nopinone} est plus forte dans le cas des deux conformères les plus stables, ce qui explique leur stabilité par rapport aux deux autres.

5.3.2.2 Résultats expérimentaux

Le spectre de rotation pure des deux dihydrates a été enregistré dans la région de 2-20 GHz en utilisant le même spectromètre BioSimo. La température de l'eau dans le bulleur a été stabilisée autour de 35°C. Le néon a été utilisé comme gaz porteur avec une pression de 4 bars et les autres conditions ont été conservées. 75 et 39 transitions ont été sauvegardées à haute résolution et ajustées jusqu'à J=14 et $K_a=6$ pour le conformère 2w(i) et J=12 et $K_a=3$ pour le conformère 2w(ii) respectivement. Comme dans le cas de la nopinone, les fréquences des transitions ont été ajustées avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A et dans la représentation I^r en utilisant les programmes de H.M. Pickett. Les constantes obtenues sont rapportées dans les tableaux 5.8 et 5.9.

Il faut noter que l'analyse du conformère 2w(ii) était particulièrement difficile. De plus les transitions n'apparaissent pas tout de suite. Une injection pendant une heure est obligatoire pour avoir des transitions d'intensité stable et nécessairement forte pour les sauvegarder à haute résolution. L'explication de ce problème est simple. Quand on démarre la manipulation, le système de chauffage du bulleur a besoin de temps pour stabiliser la température de l'eau, ce qui entraîne une grande quantité de vapeur dans la ligne. L'injection a pour rôle de faire l'équilibre entre le nombre des molécules d'eau et de la nopinone nécessaires à la formation de ce conformère.

La formation des complexes dihydratés est basée sur une liaison hydrogène entre une molécule de la nopinone et un dimère de l'eau. En regardant les quatres conformères calculés, on observe que la structure des deux molécules d'eau pour ceux qui sont détectés est très proche de celle du dimère de l'eau [109], tandis que pour les deux autres elle est un peu déformée par rapport à celle du dimère de l'eau, comme montré dans le tableau 5.10 et la figure 5.11.

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.		M062X ^a	MP2 ^b	B3LYP ^a
A/MHz	1086.12496(99)		1099.7 (-1.2%)	1098.2 (-1%)	1087.3(-3.2%)
B/MHz	685.250414(92)		719.4 (-4.9%)	689.9 (-0.7%)	673(3.8%)
C/MHz	520.101226(61)		546.6 (-5%)	524.4 (-0.7%)	511(3.7%)
Δ_J /kHz	0.08918(38)		0.08828	-	0.09327
Δ_{JK} /kHz	0.6361(25)		0.3439	-	0.51462
Δ_K /kHz	-0.636(43)		-0.34351	-	-0.5216
δ_J /kHz	0.01389(19)		0.01021	-	0.01759
δ_K /kHz	0.2827(43)		0.2184	-	0.2010
RMS/kHz	1.81		-	-	-
ΔE (kJ/mol)	-		0	0	0
$ \mu_a /D$	-		2.2	2.1	2.3
$ \mu_b /D$	-		0.1	0.06	0.06
$ \mu_c /D$	-		1.1	0.4	0.2

Tableau 5.8 – Paramètres spectroscopiques du conformère dihydrate 2w(i). (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

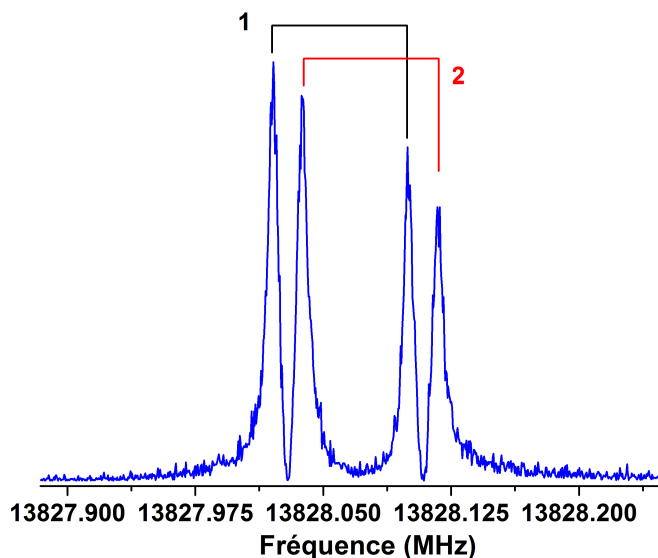


Figure 5.9 – Deux transitions ($J_{K_a K_c} = 13_{1,13} - 12_{1,12}$ pour 1 et $J_{K_a K_c} = 13_{0,13} - 12_{0,12}$ pour 2) du conformère 2w(i), sauvegardées à haute résolution.

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.	M062X ^b	MP2 ^a	B3LYP ^a	
A/MHz	1263.780(29)	1267 (-0.25%)	1271 (-0.6%)	1342 (-5.8%)	
B/MHz	561.26593(30)	598 (-6.5%)	571 (-1.7%)	489 (14.8%)	
C/MHz	529.29250(33)	564 (-6.5%)	543 (-2.5%)	468 (13.1%)	
Δ_J /kHz	0.13617(44)	0.07668	-	0.1123	
Δ_{JK} /kHz	-0.1136(73)	-0.006594	-	-0.0763	
Δ_K /kHz	108.(14)	0.7578	-	0.5300	
δ_J /kHz	0.00523(54)	-0.01	-	-0.0064	
δ_K /kHz	1.15(17)	0.09	-	-0.816	
RMS/kHz	1.05	-	-	-	
ΔE (kJ/mol)	-	0.7	2.35	1.15	
$ \mu_a /D$	-	1.3	1.5	0.16	
$ \mu_b /D$	-	0.03	0.2	0.16	
$ \mu_c /D$	-	1.2	1.7	0.7	

Tableau 5.9 – Paramètres spectroscopiques du conformère dihydrate 2w(ii). (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

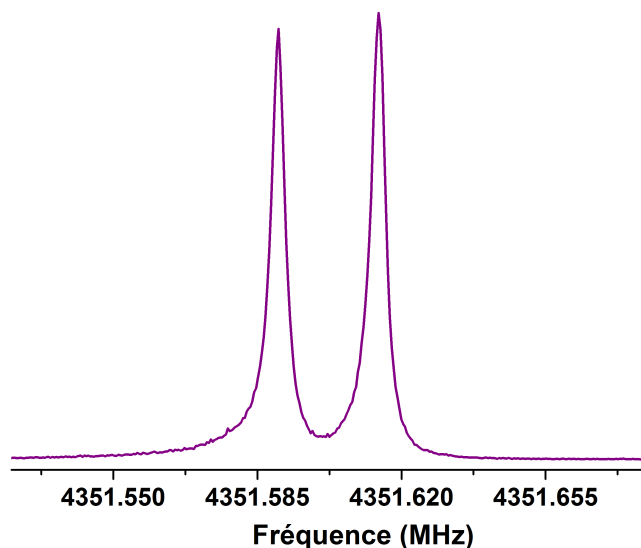


Figure 5.10 – Une transition ($J_{K_a K_c} = 4_{04} - 3_{03}$) du conformère 2w(ii), sauvegardée à haute résolution.

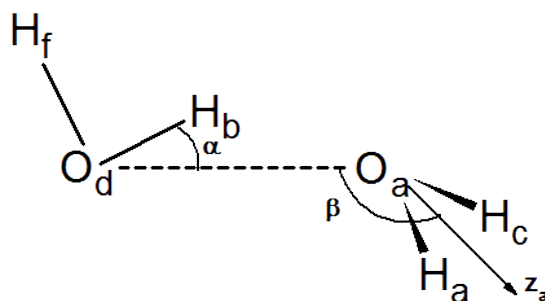


Figure 5.11 – Structure du dimère de l'eau étudiée par C. Leforestier et al. [109]

	ref. [109]	2w(i)	2w(ii)	2w(iii)	2w(iv)
O_d-H_f	0.958 Å	0.959 Å	0.959 Å	0.959 Å	0.959 Å
O_d-H_b	0.966 Å	0.972 Å	0.972 Å	0.971 Å	0.971 Å
O_a-H_c	0.960 Å	0.960 Å	0.960 Å	0.972 Å	0.971 Å
O_a-H_a	0.960 Å	0.975 Å	0.973 Å	0.960 Å	0.960 Å
O_a-H_b	1.948 Å	1.848 Å	1.858 Å	1.885 Å	1.881 Å
$H_f O_d H_b$	104.45°	103.69°	104.09°	104.21°	103.39°
$H_a O_a H_c$	104.58°	104.05°	104.57°	104.02°	104.98°
α	7.08°	6.15°	10.84°	12.03°	9.734°
β	124.934°	132.09°	131.11°	126.92°	129.50°
$H_f O_d O_a H_a$	180.00°	169.26°	154.79°	171.92°	126.74°

Tableau 5.10 – Comparaison entre les paramètres de la structure du dimère de l'eau [109] et ceux des conformères dihydratés de la nopinone calculés au niveau MP2/6-311++G(d,p)

5.3.3 Les trihydrates : nopinone-(H₂O)₃

Les trihydrates sont les complexes hydratés de la nopinone avec trois molécules d'eau. Comme dans le cas des monohydrates et des dihydrates, notre point de départ est la chimie quantique. Des optimisations de structure pour plusieurs trihydrates ont été faites qui ont abouti à trouver six complexes stables. Ces calculs ont été effectués en utilisant les calculs *ab initio* (MP2) et la fonctionnelle de la densité (B3LYP et M06-2X). Deux conformères ont été observés et les signaux détectés sont plus faibles que ceux des monohydrates et presque de même intensité que le dihydrate 2w(ii). Les spectres de rotation pure des deux trihydrates ont été enregistrés dans la gamme 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuges ont été ajustées en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A.

5.3.3.1 Calculs de chimie quantique

La structure des trihydrates a été optimisée à l'aide du calcul *ab initio* au niveau MP2/6-311++G(d,p). Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant les fonctionnelles de la densité B3LYP et M06-2X avec la base 6-311++G(2df,p) et 6-311++G(d,p). Les constantes de rotation (A, B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculées ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent. Les valeurs des moments dipolaires calculés sont différents d'une méthode à une autre ce qui a compliqué l'analyse des spectres. La figure 5.12 montre la structure de chacun des trihydrates nopinone-(H₂O)₃. Seuls les deux premiers ont été observés par spectroscopie microonde. On remarque bien d'après la figure 5.12 que pour les deux conformères détectés la liaison entre l'oxygène de la nopinone et l'hydrogène du trimère est la plus forte, avec une longueur de 1.787 et 1.791 Å. L'autre raison qui peut expliquer cette stabilité est la liaison entre le dernier oxygène du trimère avec les hydrogènes de la nopinone. Pour le plus stable elle est de 2.431 Å et pour le deuxième elle est de 2.445 Å. Ces deux liaisons (la liaison d'hydrogène H_{trimère}...O_{nopinone} avec la liaison la plus faible O_{trimère}...H_{nopinone}) déterminent le niveau de stabilité du conformère. Ce qui est remarquable dans le cas des trihydrates, est que les trois molécules d'eau ont une tendance cyclique. Nous pensons que ces hydrates se forment à partir d'une liaison d'hydrogène entre la molécule de la nopinone et le trimère de l'eau, qui se déforme pour que l'ensemble ait la stabilité nécessaire.

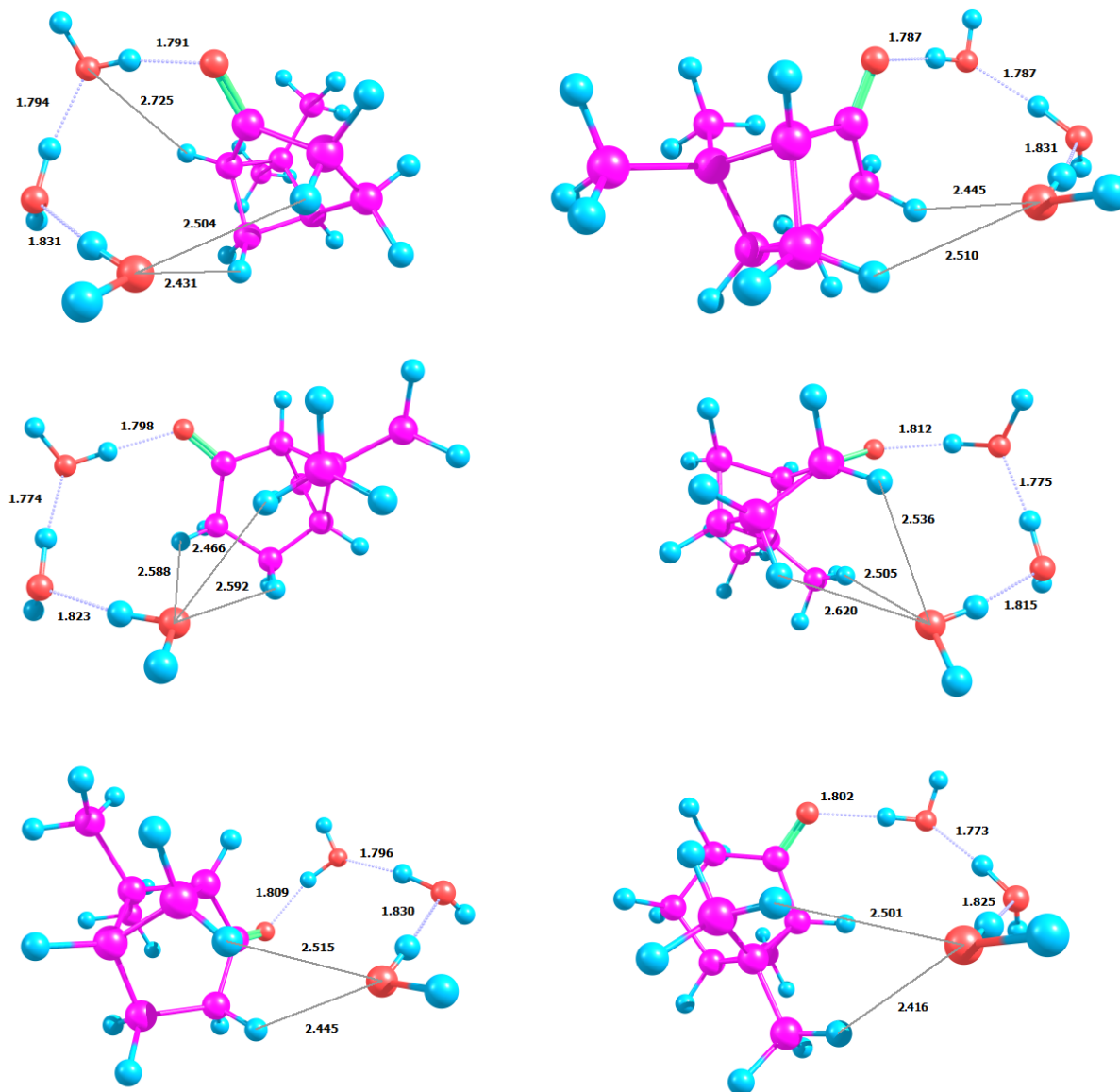


Figure 5.12 – Les six conformères trihydrates de la nopinone, 3w(i) avec $\Delta E = 0.00$ KJ/mol, 3w(ii) avec $\Delta E = 2.2$ kJ/mol, 3w(iii) avec $\Delta E = 3.4$ kJ/mol, 3w(iv) avec $\Delta E = 5.3$ kJ/mol, 3w(v) avec $\Delta E = 5.6$ kJ/mol et 3w(vi) avec $\Delta E = 6.0$ kJ/mol, structures optimisées par le calcul MP2/6-311++G(d,p).

5.3.3.2 Résultats expérimentaux

Durant l'expérience, un grand nombre de transitions a été observé durant les balayages automatiques, et à chaque fois, il fallait éliminer toutes les transitions appartenant au ^{13}C , ^{18}O voire aux dihydrates dont les transitions ont plus ou moins la même intensité. Rajoutant à ça l'idée qu'on avait discuté à propos d'un produit de décomposition qui peut

se manifester, car le produit a besoin d'être stocké à 5°C, tout cela a beaucoup compliqué et retardé l'analyse. Mais les tests ont toujours confirmé que ces transitions sont là quand on passe par la ligne de formation des complexes et qu'elles disparaissent une fois qu'on coupe l'eau et qu'on nettoie la ligne. Les spectres de rotation pure des deux trihydrates ont été enregistrés dans la région de 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo au laboratoire PhLAM. La température de l'eau dans le bulleur a été stabilisée autour de 35°C. Le néon a été utilisé comme gaz porteur avec une pression de 4.5 bars et les autres conditions étaient les mêmes comme dans le cas de la nopinone. 60 et 66 transitions ont été sauvegardées à haute résolution et ajustées jusqu'à $J=11$ et $K_a=5$ pour le conformère 3w(i) et $J=14$ et $K_a=4$ pour le conformère 3w(ii) respectivement. Comme dans le cas de la nopinone, les fréquences des transitions ont été ajustées avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A et dans la représentation I' en utilisant les programmes de H.M. Pickett. Les constantes obtenues sont rapportées dans les tableaux 5.11 et 5.12. Ces deux derniers montrent que même avec trois molécules d'eau le système est très bien décrit par l'hamiltonien de Watson, ce qui veut dire que le système conserve sa rigidité et ne permet d'avoir aucun mouvement de grande amplitude.

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.		M062X ^a	MP2 ^b	B3LYP ^a
A/MHz	872.0393(11)		892(-2.2%)	885(-1.5%)	929(-6.1%)
B/MHz	501.861277(57)		537(-7%)	504(-0.4%)	441(13.8%)
C/MHz	446.355641(51)		482(-8%)	451(-1%)	393(13.6%)
Δ_J /kHz	0.14639(20)		0.9773	-	0.16887
Δ_{JK} /kHz	-0.0864(13)		-0.1363	-	-0.52427
Δ_K /kHz	0.1679		0.1679	-	0.79219
δ_J /kHz	0.01358(13)		0.01881	-	0.01484
δ_K /kHz	0.1596(54)		0.11036	-	-0.26933
RMS/kHz	0.8		-	-	-
ΔE (kJ/mol)	0		0	0	0
$ \mu_a /D$	-		1.3	1.4	1.7
$ \mu_b /D$	-		1	0.6	0.1
$ \mu_c /D$	-		0.2	0.9	0.5

Tableau 5.11 – Paramètres spectroscopiques du conformère dihydrate 3w(i). (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

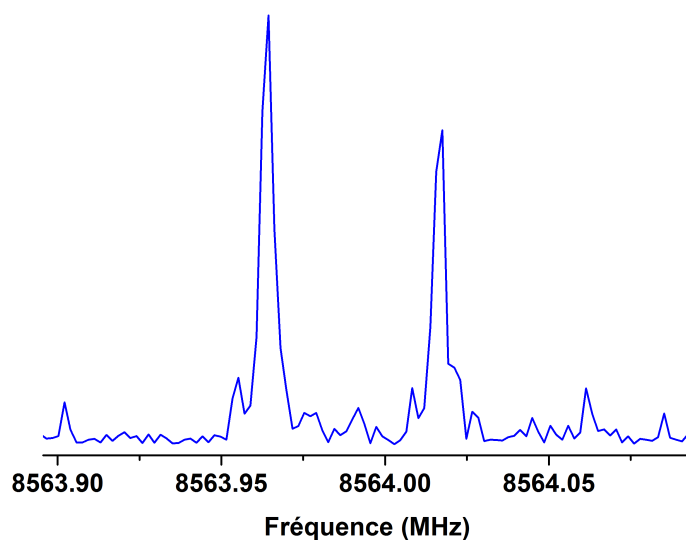


Figure 5.13 – Une transition ($J_{K_a K_c} = 9_{37} - 8_{36}$) du conformère 3w(i), sauvegardée à haute résolution.

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.		M062X ^b	MP2 ^a	B3LYP ^a
A/MHz	1106.17163(22)		1145(-3.4%)	1147(-3.6%)	1136(-2.7%)
B/MHz	410.527531(38)		453(-9.4%)	414(-0.8%)	365(11%)
C/MHz	359.971558(26)		416(-13.5%)	370(-2.7%)	318(11.7%)
Δ_J /kHz	0.099903(91)		0.0427	-	0.05722
Δ_{JK} /kHz	0.1308(10)		-0.05883	-	-0.04673
Δ_K /kHz	0.761(19)		0.2838	-	0.4284
δ_J /kHz	0.000192(55)		0.00616	-	0.00771
δ_K /kHz	0.0597(32)		0.0547	-	-0.04004
RMS/kHz	0.6		-	-	-
ΔE (kJ/mol)	-		1.14	2.15	1.95
$ \mu_a /D$	-		0.1	1.4	2.4
$ \mu_b /D$	-		0.6	0.03	0.1
$ \mu_c /D$	-		0.7	1.0	0.2

Tableau 5.12 – Paramètres spectroscopiques du conformère monohydrate 3w(ii). (a) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(d,p).

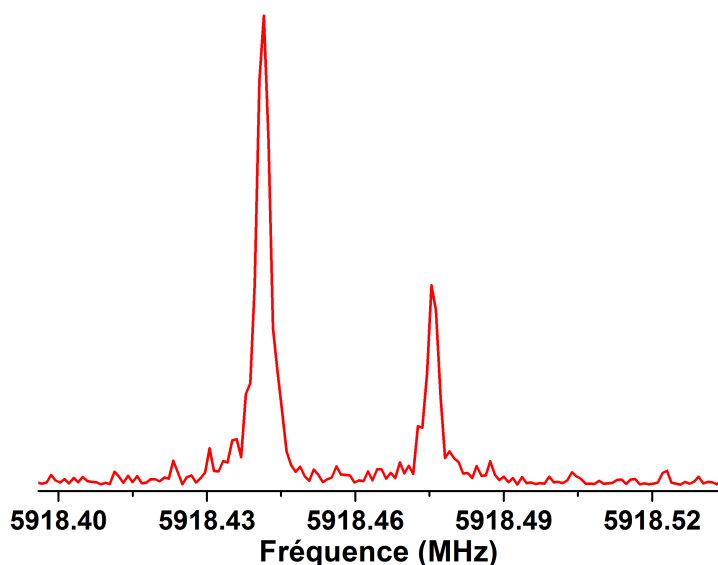


Figure 5.14 – Une transition ($J_{K_a K_c} = 8_{18} - 7_{17}$) du conformère 3w(ii), sauvegardée à haute résolution.

5.4 Conclusion

Dans cette étude, nous avons étudié la structure de la nopinone qui est un produit de décomposition du β -pinène pour avoir plus d'information sur la structure de ce type de molécules après oxydation. Nous avons observé que ces molécules gardent presque la même structure après oxydation, ce qui montre leur rigidité. Dans la suite nous nous sommes intéressés à l'hydratation de ce type de molécule. Cette étude nous a permis de mieux comprendre par calculs de chimie quantique et spectroscopie microonde les sites favorables d'hydratation de la nopinone. On a mis en évidence trois monohydrates, deux dihydrates et deux trihydrates en phase gazeuse. La stabilité de ces conformères est directement liée à une liaison hydrogène ainsi qu'à une liaison plus faible associée à l'oxygène de la molécule de l'eau. Dans ces systèmes on remarque que le calcul *ab initio* MP2 est bon pour les constantes de rotation à l'équilibre. Une exception est le cas du monohydrate 1w(iii) où il est incapable de stabiliser sa structure. La méthode M06-2X a décrit tous les systèmes avec plus ou moins de précision. Concernant la méthode B3LYP, elle n'est pas la meilleure méthode pour étudier les complexes car soit elle décrit très bien un système (1w(iii) par exemple) et très mal un autre (1w(ii) par exemple). Toutefois le développement de la méthode B3LYP-D3 [110], avec des effets de dispersion pris en compte, pourrait remédier à ces difficultés.

5.5 Le fenchol

Le fenchol de formule chimique $C_{10}H_{18}O$ est aussi connu sous le nom de 1,3,3-Trimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-ol. C'est un monoterpène possédant une fonction OH (figure 5.1). Cet alcool a été identifié comme l'un des produits émis par *Eucalyptus globulus* et *Cedrus atlantica* [111], par le bois de pin radiata [112], et par des particules et des panneaux de fibres [113]. Le fenchol existe sous la forme de deux stéréoisomères qui se distinguent par la position de l'hydrogène et du groupe hydroxyle, appelé endo- et exo-fenchol. Dans le présent travail, nous avons visé la caractérisation du fenchol en phase gazeuse, dans le but d'étudier les stéréoisomères du fenchol et ses conformères possibles pour avoir une idée sur la structure favorisée en phase gazeuse. Les constantes de rotation et de distorsion centrifuge ont été ajustées en utilisant le Hamiltonien de Watson dans la réduction A. Dans le présent chapitre on présente les résultats obtenus sachant que cette étude n'est pas encore finalisée.

5.5.1 Calculs de chimie quantique

Les calculs de chimie quantique ont été réalisés en utilisant Gaussian 09 [59]. Un scan de l'énergie potentielle a été fait pour chaque stéréoisomère afin de déterminer les conformères stables possibles, grâce à un calcul MP2 avec la base 6-311G. Après avoir trouvé les conformères possible, la structure de chaque conformère des stéréoisomères du fenchol a été optimisée à l'aide de la fonctionnelle de la densité B3LYP, avec une base de Dunning (aug-cc-pVTZ) et avec la base 6-311++G(2df,p) et le calcul *ab initio* MP2/6-311++G(d,p).

5.5.1.1 Endo-fenchol

Les conformères les plus stables de l'endo-fenchol sont présentés dans la figure 5.15. Leur structure a été optimisés, après un scan au niveau MP2/6-311g de la SEP le long de la coordonnée $H_{18} - O_1 - C_1 - C_2$ (Figure 5.16) Les deux conformères 1E-F et 2E-F sont très proches en énergie et la barrière entre les deux conformères est peu élevée. Le conformère 1E-F apparait plus stable que le conformère 2E-F de 0.8 kJ/mol. Une fois l'optimisation de la structure de chaque conformère effectuée, on remarque que selon le calcul MP2/6-311++G(d,p) cette différence est de 0.02 kJ/mol. Cette différence peut être expliquée par l'effet de la base choisie. Le troisième conformère 3E-F est autour de 2.46 kJ/mol ce qui peut rendre parfois un peu difficile sa détection en jet supersonique. D'autres calculs *ab initio* au niveau MP2 avec la base 6-311++G(2df,p) et aug-cc-pVTZ ont été faits pour avoir plus d'information sur l'énergie relative entre les deux conformères

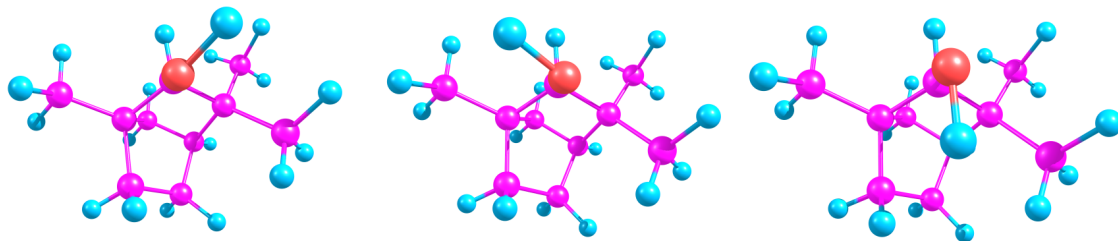


Figure 5.15 – Les trois conformères les plus stables du stéréoisomère endo-fenchol, 1E-F ; $\Delta E = 0.02$ kJ/mol (0.00), 2E-F ; $\Delta E = 0.00$ kJ/mol (0.19) et 3E-F ; $\Delta E = 2.46$ kJ/mol (1.54) calculés au niveau MP2/6-311++G(d,p) (B3LYP/aug-cc-pVTZ) respectivement.

1E-F et 2E-F ainsi qu'un calcul M062X avec la base 6-311++G(d,p). Les résultats sont rapportés dans le tableau 5.13. On observe que ces deux calculs *ab initio* confirment que le conformère 2E-F est plus stable tandis que le calcul M062X montre que le conformère 1E-F est légèrement plus stable que 2E-F.

Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant la fonctionnelle de la densité B3LYP avec la base 6-311++G(2df,p). Les constantes de rotation (A, B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculés, ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent (voir tableau 5.14).

Méthode/base	énergie relative (kJ/mol)					
	ET1	3E-F	ET2	1E-F	ET3	2E-F
MP2/6-311g	9.60	4.54	8.13	0.00	2.21	0.73
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-	1.54	-	0.00	-	0.19
B3LYP/6-311++G(2df,p)	-	2.03	-	0.00	-	0.44
M06-2X/6-311++G(d,p)	-	1.51	-	0.00	-	0.03
MP2/6-311++G(d,p)	-	2.46	-	0.02	-	0.00
MP2/6-311++G(2df,p)	-	2.40	-	0.24	-	0.00
MP2/aug-cc-pVTZ	-	2.00	-	0.21	-	0.00

Tableau 5.13 – Energie relative des conformères de l'endo-fenchol ainsi que les états de transitions calculées par les méthodes MP2/6-311G, B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/6-311++G(2df,p), M06-2X/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(2df,p) et MP2/aug-cc-pVTZ.

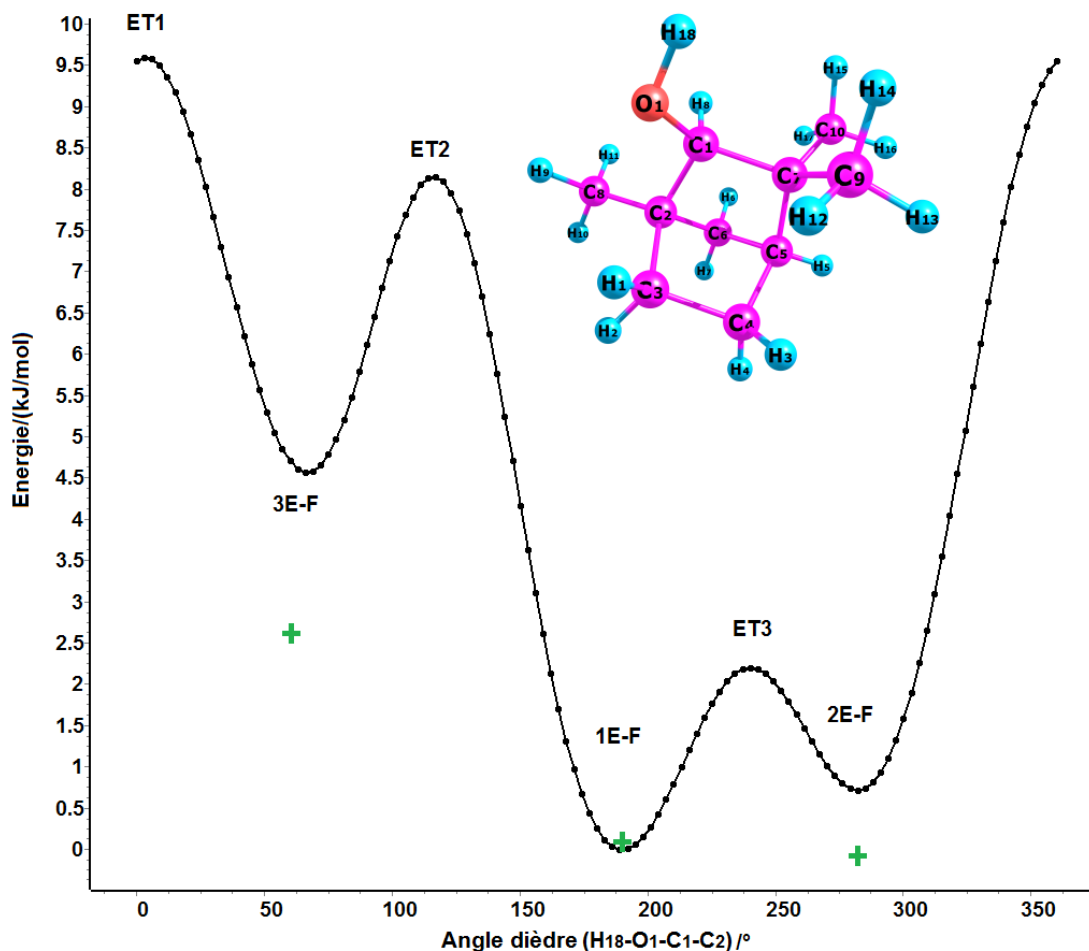


Figure 5.16 – Profil du scan de la surface de l'énergie potentielle de l'endo-fenchol obtenu au niveau MP2/6-311g, trois minima sont présents. Les positions en vert représentent l'énergie relative de chaque conformère calculée avec la méthode MP2/6-311++G(d,p).

Constantes	MP2 ^a		B3LYP ^b		B3LYP ^c	
	2E-F	1E-F	2E-F	1E-F	2E-F	1E-F
A/MHz	1524.3	1527.2	1519.3	1521.4	1519.2	1521.8
B/MHz	1108.3	1102.3	1091.7	1087.6	1092.4	1088.5
C/MHz	984.9	989.6	977.9	981.6	978.3	981.9
$\Delta/u.\text{\AA}^2$	-274.4	-278.7	-278.8	-282.0	-278.7	-281.7
$ \mu_a /D$	1.16	1.12	0.94	0.95	0.94	0.92
$ \mu_b /D$	0.03	0.03	0.10	0.13	0.10	0.12
$ \mu_c /D$	1.14	1	0.98	0.86	0.98	0.86

Tableau 5.14 – Paramètres spectroscopiques des deux conformères 1E-F et 2E-F de l'endo-fenchol. La base du calcul est (a) 6-311++G(d,p), (b) 6-311++G(2df,p), (c) aug-cc-pVTZ.

5.5.1.2 Exo-fenchol

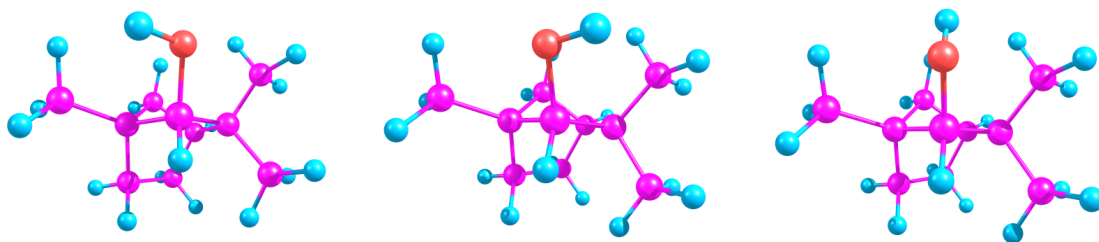


Figure 5.17 – Les trois conformères les plus stables du stéréoisomère endo-fenchol, 1X-F ; $\Delta E = 0.00$ kJ/mol (0.00), 2X-F ; $\Delta E = 0.96$ kJ/mol (1.49) et 3X-F ; $\Delta E = 3.84$ kJ/mol (2.68) calculés au niveau MP2/6-311++G(d,p) (B3LYP/aug-cc-pVTZ) respectivement.

La même démarche a été effectuée pour l'exo-fenchol. Les trois conformères les plus stables sont présentés dans la figure 5.17. Les résultats concernant le paysage conformationnel sont présentés dans la figure 5.18. Les deux conformères de l'endo-fenchol 1X-F et 2X-F sont aussi proches en énergie selon les calculs faits. La barrière entre ces deux conformères est un peu plus élevée que celle de l'endo-fenchol. Le conformère 1X-F est le plus stable, suivi par 2X-F avec une différence de 0.9 kJ/mol et le conformère 3X-F de 3.8 kJ/mol (Tableau 5.15).

Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant la fonctionnelle de la densité B3LYP avec la base 6-311++G(2df,p). Les constantes de rotation (A, B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculés, ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent. Notons que selon le calcul MP2/6-311++G(d,p), l'énergie absolue entre les deux conformères 2E-F endo par rapport à 1X-F (les plus stables) des stéréoisomères est de 0.17 kJ/mol. Cela veut dire que le stéréoisomère endo-fenchol serait plus stable que l'exo-fenchol.

Méthode/base	énergie relative (KJ/mol)					
	XT1	1X-F	XT2	2X-F	XT3	3X-F
MP2/6-311g	10.55	0.00	3.10	0.79	8.96	4.99
B3LYP/aug-cc-pVTZ	-	0.00	-	1.49	-	2.68
B3LYP/6-311++G(2df,p)	-	0.00	-	1.41	-	2.82
M06-2X/6-311++G(d,p)	-	0.00	-	1.16	-	2.86
MP2/6-311++G(d,p)	-	0.00	-	0.96	-	3.84

Tableau 5.15 – Energie relative des conformères de l'exo-fenchol ainsi que les états de transitions calculés par les méthodes MP2/6-311G, B3LYP/aug-cc-pVTZ, B3LYP/6-311++G(2df,p), M06-2X/6-311++G(d,p), MP2/6-311++G(d,p).

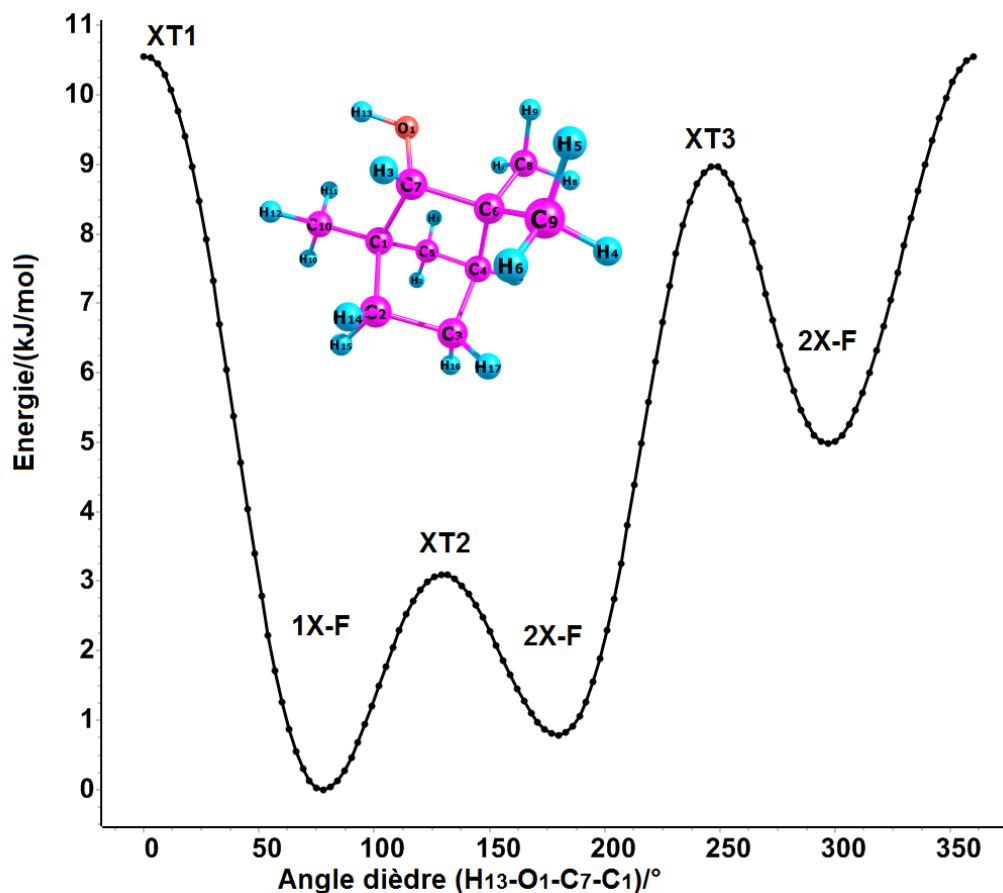


Figure 5.18 – Profil du scan de la surface de l'énergie potentielle de l'exo-fenchol obtenu au niveau MP2/6-311g. Trois minima sont présents.

5.5.2 Résultats expérimentaux

Le spectre de rotation pure du fenchol (Sigma-Aldrich, $\geq 99\%$) a été enregistré dans la région de 2-20 GHz en utilisant le spectromètre BioSimo. Le fenchol est un solide de couleur blanchâtre. Il a été chauffé à une température de 373 K pour le vaporiser. Le néon a été utilisé comme gaz porteur à une pression de 4.5 bars. Le mélange a été introduit parallèlement à l'axe de la cavité par un trou de 1 mm de diamètre avec un injecteur pulsé de fréquence 1.5 Hz. Les molécules ont été polarisées dans la cavité avec une impulsion microonde de durée $2\mu\text{s}$. Le signal temporel (FID) détecté a été accumulé et moyenné pour avoir le meilleur rapport signal/bruit.

Pour analyser le spectre du fenchol quatre prédictions ont été utilisées pour attribuer les transitions de chaque conformère des deux stéréoisomères. Le problème avec les deux conformères les plus stables de l'endo-fenchol, c'est que les constantes de rotation sont très proches, de même que les moments dipolaires (tableau 5.14).

En se basant sur le calcul MP2, on remarque que le conformère 2E-F est plus stable de 0.02 kJ/mol. Comme la barrière entre les deux conformères est inférieure à 2.5 kJ/mol, on peut expliquer l'observation d'un seul conformère par l'effet de relaxation de 1E-F vers celui le plus stable 2E-F. Ces résultats ont été aussi observés pour la carvone et le limonène [114] et le perillaldehyde [115]. Au total 107 transitions de type a et c ont été utilisées pour ajuster les paramètres moléculaires jusqu'à $J=9$ et $K_a=5$ (tableau 5.16 et figure 5.19). Dans le cas de l'exo-fenchol, seul le conformère 1X-F a été observé, l'intensité de ses transitions était plus faible comparée à celle de l'endo-fenchol. Cela peut expliquer la difficulté d'observer le deuxième conformère 2X-F de l'exo-fenchol qui est à 0.96 KJ/mol. Au total 42 transitions de type a et c ont été utilisées pour ajuster les paramètres moléculaires jusqu'à $J=8$ et $K_a=4$ (tableau 5.17 et figure 5.20)

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.		MP2 ^a	B3LYP ^b	B3LYP ^c
A/MHz	1520.225853(55)		1524.3	1519.3	1519.2
B/MHz	1097.367655(32)		1108.3	1091.7	1092.4
C/MHz	983.704791(30)		984.9	977.9	978.3
Δ_J /kHz	0.04418(30)		-	0.03782	-
Δ_{JK} /kHz	0.0584(18)		-	-0.04032	-
Δ_K /kHz	-0.0297(15)		-	0.06427	-
δ_J /kHz	0.00608(19)		-	0.00461	-
δ_K /kHz	0.1370(23)		-	0.09201	-
RMS/kHz	0.83		-	-	-
$\Delta/u.\text{\AA}^2$	-279.2		-274.4	-278.8	-278.7
$ \mu_a /D$	-		1.2	0.94	0.94
$ \mu_b /D$	-		0.02	0.10	0.10
$ \mu_c /D$	-		1.1	0.98	0.98

Tableau 5.16 – Paramètres spectroscopiques du conformère le plus stable de l'endo-fenchol probablement 2E-F. (a) la base du calcul est 6-311++G(d,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (c) la base de calcul est aug-cc-pVTZ.

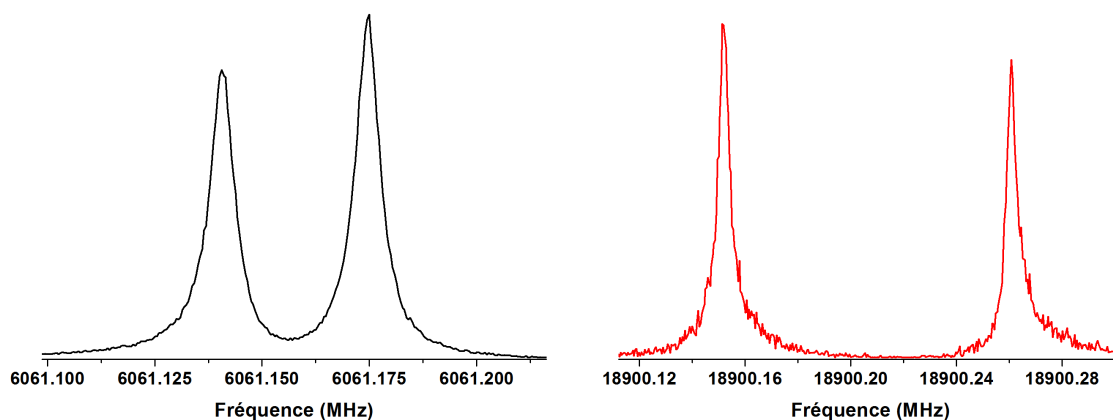


Figure 5.19 – Deux transitions ($J_{K_a K_c} = 3_{13} - 2_{12}$) à gauche et ($J_{K_a K_c} = 7_{53} - 6_{43}$) à droite du conformère le plus stable de l'endo-fenchol, probablement 2E-F, sauvegardées à haute résolution.

Constantes	Etat fondamental		Position d'équilibre		
	Exp.	MP2 ^a	B3LYP ^b	B3LYP ^c	
A/MHz	1494.884327(85)	1500.3	1492.9	1493.3	
B/MHz	1201.811849(65)	1209.2	1194.1	1194.8	
C/MHz	901.905927(71)	906.9	897.2	897.7	
Δ_J /kHz	0.02909(75)	-	0.0294	-	
Δ_{JK} /kHz	*	-	0.00432	-	
Δ_K /kHz	*	-	0.0228	-	
δ_J /kHz	*	-	0.00676	-	
δ_K /kHz	*	-	0.00030	-	
RMS/kHz	1.25	-	-	-	
$\Delta/u.\text{\AA}^2$	-198.2	-197.5	-198.5	-198.4	
$ \mu_a /D$	-	1.2	1.0	1.0	
$ \mu_b /D$	-	0.02	0.6	0.6	
$ \mu_c /D$	-	1.1	0.7	0.7	

Tableau 5.17 – Paramètres spectroscopiques du conformère 1X-F de l'exo-fenchol. (*) valeur fixée au calcul DFT, (a) la base du calcul est 6-311++G(d,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(2df,p), (c) la base de calcul est aug-cc-pVTZ.

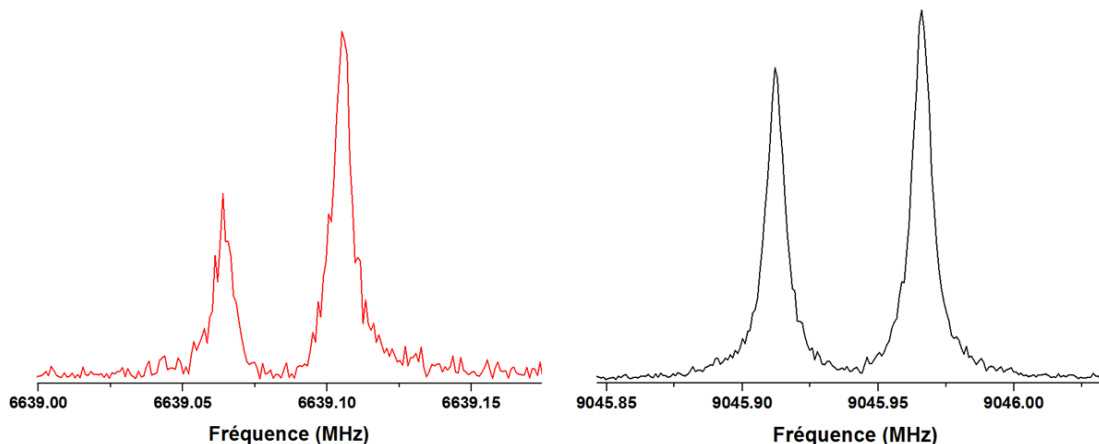


Figure 5.20 – Deux transitions ($J_{K_a K_c} = 3_{12} - 2_{11}$) à gauche et ($J_{K_a K_c} = 4_{22} - 3_{21}$) à droite du conformère le plus stable de l'exo-fenchol 1X-F sauvegardées à haute résolution.

5.6 Etude des hydrates du fenchol

Il s'agit de rapporter dans ce paragraphe les résultats préliminaires de notre étude. Comme le fenchol est un alcool et qu'il possède un oxygène avec un pair libre, il sera intéressant d'étudier ses complexes avec l'eau. Pour cela des calculs de chimie quantique ont été faits pour optimiser la structure des hydrates, allant du mono-hydrate au trihydrate, comme dans le cas de la nopinone. Plusieurs conformères ont été optimisés. Deux monohydrates et deux dihydrates ont été calculés par calcul *ab initio* et DFT. Les calculs faits concernant les trihydrates ne convergent pas.

Regardant la molécule du fenchol on observe que les positions des atomes d'hydrogène de la molécule sont telles qu'il est difficile pour un trihydrate de se placer facilement, en tirant bénéfice de l'effet de coopération (3 molécules en chaîne). Contrairement à la molécule de la nopinone on observe que du côté où se mettent les trihydrates, les hydrogènes sont plus espacés. D'abord on a étudié les hydrates de l'endo fenchol, en raison de ses signaux qui sont plus intenses que ceux de l'exo-fenchol. Pour l'instant un monohydrate a été analysé et ses transitions ont été ajustées toujours en utilisant le même hamiltonien de Watson. Il reste beaucoup de signaux non-analysés qui peuvent expliquer la présence d'un ou plusieurs conformères.

5.6.1 Calculs de chimie quantique

L'optimisation de la structure des hydrates du conformère 2E-F de l'endo-fenchol a été faite en utilisant les méthodes B3LYP, M06-2X avec la base 6-311++G(2df,p) et

MP2 avec la base 6-311++G(d,p). Les paramètres moléculaires et le champ de force harmonique ont également été évalués en utilisant la fonctionnelle de la densité B3LYP avec la base 6-311++G(2df,p). Les structures de deux monohydrates (figure 5.21) ont été optimisées avec une énergie relative de 1.02 kJ/mol. La molécule d'eau se positionne de façon à avoir la même structure qu'un dimère de l'eau. Comme dans le cas de la nopinone, une liaison d'hydrogène relie l'hydrogène de l'eau avec l'oxygène du fenchol et la position de l'oxygène de l'eau est gérée par deux liaisons plus faibles.

D'autre part plusieurs structures du fenchol dihydratés ont été optimisées aussi avec les mêmes méthodes de calcul (figure 5.22). Ce cas est différent de celui de la nopinone. La position du dimère de l'eau dans la molécule tend à avoir la structure du trimère de l'eau avec le groupe hydroxyle du fenchol. Notons que le trimère seul n'a pas de moment dipolaire permanent et ne peut donc être observé en spectroscopie de rotation. Les constantes de rotation (A , B et C), et les paramètres quartiques (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J et δ_K) de la distorsion centrifuge ont été calculés, ainsi que les composantes du moment dipolaire électrique permanent, pour chaque conformère.

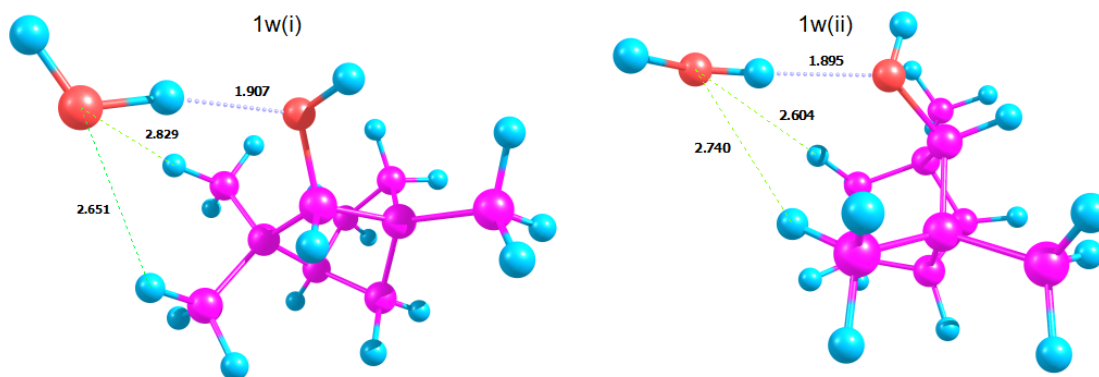


Figure 5.21 – Les deux conformères les plus stable de l'endo-fenchol monohydraté calculés au niveau MP2/6-311++G(d,p) à gauche 1w(i) (0.00 kJ/mol) et droite 1w(ii) (1.02 kJ/mol).

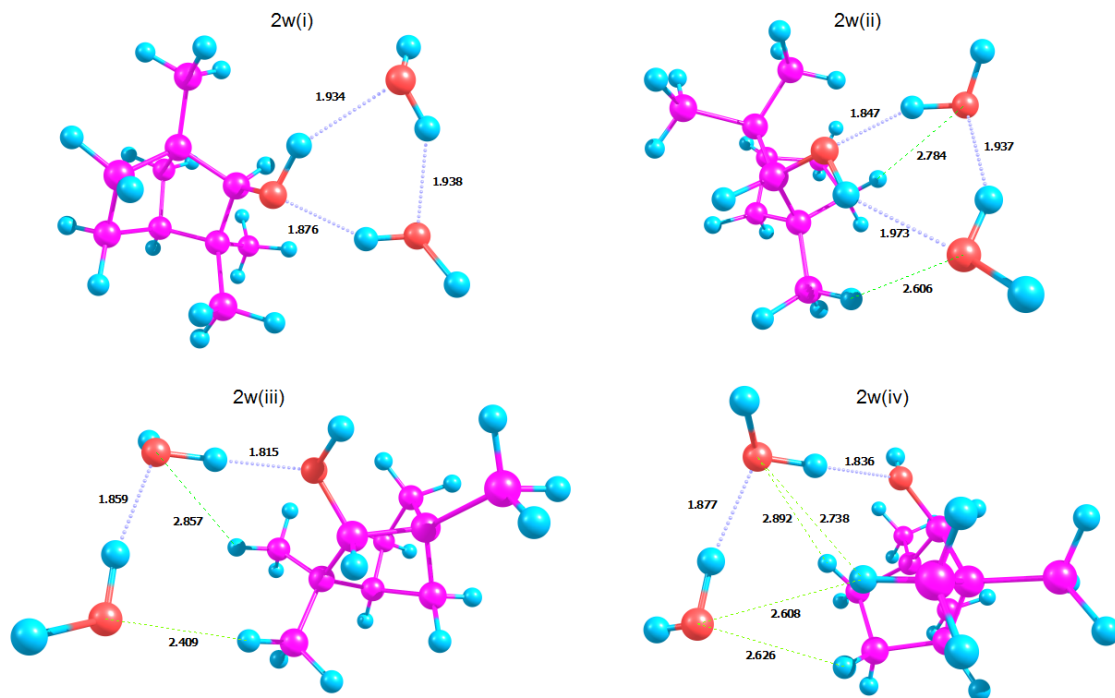


Figure 5.22 – Les quatre conformères les plus stable de l’endo-fenchol dihydraté calculés au niveau MP2/6-311++G(d,p), 2w(i) (0.00 kJ/mol), 2w(ii) (0.61 kJ/mol), 2w(iii) (13.33 kJ/mol) et 2w(iv) (13.76 kJ/mol).

5.6.2 Résultats expérimentaux

Le spectre de rotation pure du monohydrate 1w(i) de l’endo-fenchol a été enregistré dans la région de 2-20 GHz en utilisant toujours le spectromètre BioSimio. Les mêmes conditions expérimentales ont été utilisées, avec la ligne décrite dans le paragraphe 3.2.7. La température de l’eau dans le bulleur a été stabilisée autour de 35°C. Le néon a été utilisé comme gaz porteur avec une pression de 4.5 bars et les autres conditions identiques à celles du fenchol. 85 transitions ont été sauvegardées à haute résolution et ajustées jusqu’à $J=12$ et $K_a=7$ pour le conformère 1w(i) (figure 5.23). Les paramètres moléculaires ont été ajustées et reproduisent les fréquences à la précision expérimentale (1.84 kHz), avec un Hamiltonien de Watson dans la réduction-A (tableau 5.18) et dans la représentation I^r en utilisant la même suite de programme de H.M. Pickett.

Constantes	Etat fondamental	Position d'équilibre		
	Exp.	MP2 ^a	B3LYP ^b	M06-2X ^b
A/MHz	1210.91654(14)	1223.6	1181.4	1237.2
B/MHz	752.900591(78)	763.4	719.7	776.8
C/MHz	622.335817(60)	632.6	597.0	644.9
Δ_J /kHz	0.08308(31)	-	0.3417	0.06992
Δ_{JK} /kHz	0.2412(29)	-	3.136	-0.0003
Δ_K /kHz	-0.1445(18)	-	-2.768	0.05473
δ_J /kHz	0.01321(17)	-	0.0567	0.01175
δ_K /kHz	0.0619(33)	-	-1.127	0.02131
RMS/kHz	1.71	-	-	-
Δ /u.Å ²	-276.5	-276.1	-283.5	-275.4
$ \mu_a $ /D	-	1.88	2.53	1.49
$ \mu_b $ /D	-	0.93	0.18	0.85
$ \mu_c $ /D	-	0.87	0.74	0.83

Tableau 5.18 – Paramètres spectroscopiques du conformère 1w(i) monohydraté de l'endo-fenchol. (a) la base du calcul est 6-311++G(d,p), (b) la base du calcul est 6-311++G(2df,p).

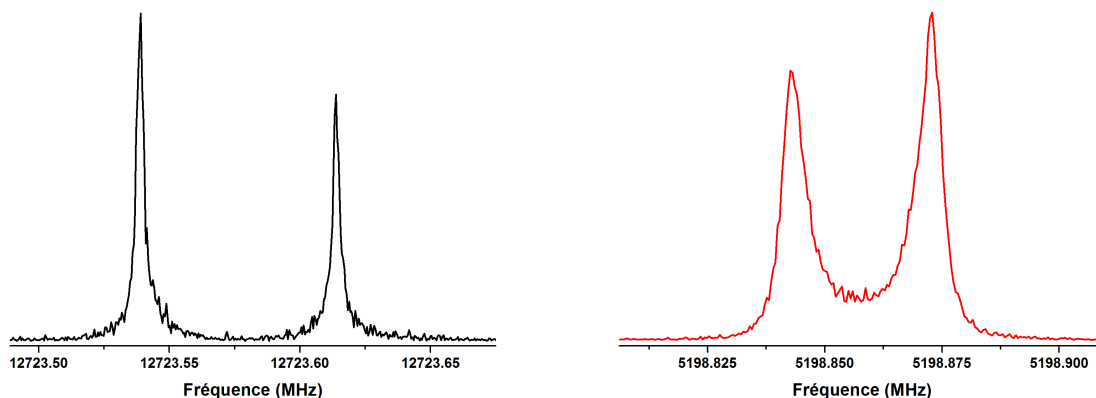


Figure 5.23 – Deux transitions ($J_{K_a K_c} = 10_{110} - 9_{19}$) à gauche et ($J_{K_a K_c} = 4_{14} - 3_{13}$) à droite du conformère monohydraté 1w(i) de l'endo-fenchol (2E-F) sauvegardées à haute résolution.

5.7 Conclusion et perspectives

Pour l'instant l'étude du fenchol par spectroscopie microonde et calcul de chimie quantique nous a permis la mise en évidence des deux conformères les plus stables des stéréoisomères endo- et exo-fenchol. Leur identification est basée sur notre calcul *ab initio*. Cette fiabilité apparaît dans les études des complexes hydratés. Concernant les complexes, pour l'instant un seul monohydraté a été identifié parmi les deux calculés. Aucun dihydrate n'a été identifié en raison du manque de temps. L'analyse du fenchol

n'est pas encore finie, il reste beaucoup de transitions non attribuées qui peuvent expliquer la présence d'un ou plusieurs conformères hydratés du fenchol. Cela devra être confirmé par la poursuite du travail expérimental.

Conclusion générale

Grâce à la spectroscopie microonde à transformée de Fourier couplée à un jet supersonique et aux calculs de chimie quantique, l'étude des molécules d'intérêt atmosphérique nous a permis de mettre en évidence, en phase gazeuse, le spectre de monoterpènes ainsi que de leurs complexes hydratés. Le point de départ de chaque étude a commencé par l'optimisation de la structure par des calculs de chimie quantique pour obtenir les informations nécessaires (les conformères possibles, types de transitions, constantes de rotation...). Ces informations sont indispensables à l'analyse des données expérimentales obtenues. En effet une caractérisation de l'espèce étudiée en phase gazeuse nécessite une combinaison des deux approches. L'étude des complexes a eu pour but de mettre en évidence les liaisons hydrogène entre une molécule d'eau et le monoterpène oxygéné pour déterminer les sites d'hydratation possibles en phase gazeuse.

Concernant les monoterpènes isolés, nous avons étudié trois molécules d'intérêt atmosphérique. La première molécule est le camphène, la deuxième est le β -pinène et la troisième est l' α -pinène. La structure de chaque molécule a été étudiée par les calculs de chimie quantique et par la spectroscopie microonde à transformée de Fourier dans la région de 2-20 GHz. La détermination des paramètres moléculaires de la molécule mère et des isotopologues ^{13}C , en particulier les constantes de rotation de chaque molécule est importante pour la détermination de la structure en phase gazeuse. Celle-ci peut être utile pour les études cinétiques de la réaction d'ozonolyse de ces molécules. D'autre part la structure complexe des quelques transitions de chaque molécule résultant d'une interaction de spin magnétique des atomes d'hydrogène des groupes méthylènes a été observée et modélisée.

Au sujet de la nopinone, nous avons fait une étude similaire à celle des trois monoterpènes. La nopinone est un produit d'oxydation du β -pinène. En comparant la structure des atomes lourds de la nopinone avec celle du β -pinène, on observe que les deux structures sont très proches, ce qui montre que le bicycle de ces molécules préserve leur structure. En d'autres termes, l'oxydation du réactif β -pinène, garde la même structure de son produit d'oxydation la nopinone.

L'étude des complexes de la nopinone a été faite avec la même stratégie, c'est à dire la combinaison entre les calculs de chimie quantique et la spectroscopie microonde à transformée de Fourier. Parmi les conformères optimisés par calculs de chimie quantique, nous avons réussi à observer trois monohydrates, deux dihydrates et deux trihydrates de la nopinone. Dans cette étude aucun mouvement de grande amplitude n'a été observé concernant les molécules d'eau, ce qui implique la rigidité de l'ensemble des molécules nopinone-(H_2O) $_n$.

L'étude présentée dans ce manuscrit concernant le fenchol et ses hydrates est préliminaire. A ce jour nous avons réussi à identifier un conformère de chaque stéréoisomère. Pour étudier les complexes du fenchol, j'ai optimisé plusieurs conformères mono- et dihydrates du stéréoisomère endo-fenchol qui se caractérise par ses transitions intenses par rapport à celui exo-fenchol. Un seul conformère monohydrate a été analysé pour l'instant. L'étude des complexes du fenchol est très intéressante. En effet les dihydrates du fenchol présentent des structures cycliques proches de celui du trimère de l'eau.

Il sera intéressant aussi d'étudier la molécule de sabinène dans le but de créer une base de données pour quatre molécules qui peut être utile dans l'étude cinétique de la réaction d'ozonolyse de ces monoterpènes majeurs. Au court terme il me reste à compléter l'étude du fenchol et ses hydrates. Bien sûr les études ne doivent pas s'arrêter là, il y a beaucoup de systèmes d'intérêt atmosphérique qui peuvent être étudiés ainsi que leur complexes hydratés.

L'équipe a bénéficié de crédits pour construire un spectromètre à impulsions microondes par dérive de fréquence (broadband chirped pulse microwave Fourier transform spectrometer). Cette technique, par sa rapidité d'obtenir le spectre complet d'une molécule, présente l'avantage de l'analyser plus facilement. Une combinaison de cette technique avec celui du spectromètre à impulsion microonde à transformée de Fourier à cavité Fabry-Pérot, permet à la fois une rapidité d'analyse et d'avoir des spectres à haute résolution. Un autre spectromètre est également en cours de construction, celui-ci permet de combler la gamme spectrale entre la région microonde centimétrique et millimétrique.

Finalement, ce travail de thèse a été soutenu par le Laboratoire d'Excellence CaPPA (Chemical and Physical properties of the Atmosphere), contrat ANR-10-LABX-0005 du Programme d'Investissements d'Avenir.

Bibliographie

- [1] G. Collin. Introduction à la physique atomique et nucléaire. *CHAPITRE IV Onde électromagnétique - Photon - UQAC*.
- [2] C. E. Cleeton and N. H. Williams. Electromagnetic waves of 1.1 cm wave-length and the absorption spectrum of ammonia. *Phys. Rev.*, 45 :234–237, Feb 1934.
- [3] W. Gordy and R.L. Cook. *Microwave molecular spectra*. Techniques of chemistry. Wiley, 1984.
- [4] C.H. Townes and A.L. Schawlow. *Microwave spectroscopy*. International series in pure and applied physics. McGraw-Hill, 1955.
- [5] P.R. Bunker and P. Jensen. *Fundamentals of molecular symmetry*. Monographs - Physical Sciences. CRC Press, 2004.
- [6] H.W. Kroto. *Molecular Rotation Spectra*. Dover phoenix editions. Dover Publications, 2003.
- [7] M. Born and R. Oppenheimer. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20) :457–484, 1927.
- [8] C. Eckart. Some studies concerning rotating axes and polyatomic molecules. *Phys. Rev.*, 47 :552–558, Apr 1935.
- [9] J.R. Avilès-Moreno. *Flexibilité conformationnelle dans les amines, les sucres et leurs complexes hydratés étudiée par spectroscopie à impulsions microondes et calculs de chimie quantique*. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 08/12/2006.
- [10] J. K.G. Watson. Determination of centrifugal distortion coefficients of asymmetric-top molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 46(5) :1935–1949, 1967.
- [11] https://fr.wikipedia.org/wiki/oscillateur_harmonique_quantique.
- [12] G. Breit, G. E. Brown, and G. B. Arfken. The effect of nuclear motion on the hyperfine structure of hydrogen. *Phys. Rev.*, 76 :1299–1304, Nov 1949.
- [13] W.G. Read and W.H. Flygare. The microwave spectrum and molecular structure of the acetylene–hf complex. *The Journal of Chemical Physics*, 76(5) :2238–2246, 1982.

- [14] R.A. Frosch and H.M. Foley. Magnetic hyperfine structure in diatomic molecules. *Physical Review*, 88(6) :1337, 1952.
- [15] J. Demaison, G. Wlodarczak, J. Burie, and H. Bürger. The rotational spectrum of germyl chloride : Determination and comparison of the substitution, double substitution, and equilibrium structures. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 140(2) :322 – 339, 1990.
- [16] J. Demaison, J.E. Boggs, and A.G. Csaszar. *Equilibrium Molecular Structures : From Spectroscopy to Quantum Chemistry*. CRC Press, 2016.
- [17] H.D. Rudolph. Contribution to the systematics of r0-derived molecular structure determinations from rotational parameters. *Structural Chemistry*, 2(6) :581–588, 1991.
- [18] J. Kraitchman. Determination of molecular structure from microwave spectroscopic data. *American Journal of Physics*, 21(1) :17–24, 1953.
- [19] C.C. Costain. Further comments on the accuracy of rs substitution structures. *Trans. Am. Crystallogr. Assoc*, 2 :157–164, 1966.
- [20] J. K.G. Watson. The estimation of equilibrium molecular structures from zero-point rotational constants. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 48(3) :479–502, 1973.
- [21] J. K.G. Watson, A. Roytburg, and W. Ulrich. Least-squares mass-dependence molecular structures. *Journal of molecular spectroscopy*, 196(1) :102–119, 1999.
- [22] T.R. HUET. *Physique Moléculaire - Partie B : spectroscopie de vibration-rotation*. Cours de Master, Université de Lille 1.
- [23] E. G. Lewars. *Computational chemistry : introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [24] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [25] T. Helgaker, P. Jorgensen, and J. Olsen. *Molecular electronic-structure theory*. John Wiley & Sons, 2014.
- [26] J.B. Foresman, A.E. Frisch, and Inc Gaussian. *Exploring chemistry with electronic structure methods*. Gaussian, Inc., 1996.
- [27] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part i. theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110. Cambridge Univ Press, 1928.
- [28] D.R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part ii. some results and discussion. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 111–132. Cambridge Univ Press, 1928.
- [29] D. R. Hartree. The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 426–437. Cambridge Univ Press, 1928.
- [30] V. Fock. Näherungsmethode zur lösung des quantenmechanischen mehrkörperproblems. *Zeitschrift für Physik*, 61(1-2) :126–148, 1930.

- [31] J. C. Slater. Note on hartree's method. *Physical Review*, 35(2) :210, 1930.
- [32] L. Pauling and E. B. Wilson. *Introduction to quantum mechanics : with applications to chemistry*. Courier Corporation, 1985.
- [33] C. Møller and M. S. Plesset. Note on an approximation treatment for many-electron systems. *Physical Review*, 46(7) :618, 1934.
- [34] E. Schrödinger. Über das verhältnis der heisenberg-born-jordanschen quantenmechanik zu der meinem. *Annalen der Physik*, 384(8) :734–756, 1926.
- [35] B. Forsberg, Z. He, Y. He, and D. Cremer. Convergence behavior of the møller–plesset perturbation series : use of feenberg scaling for the exclusion of backdoor intruder states. *International Journal of Quantum Chemistry*, 76(3) :306–330, 2000.
- [36] M.L. Leininger, W.D. Allen, H.F. Schaefer III, and C.D. Sherrill. Is møller–plesset perturbation theory a convergent ab initio method? *The Journal of Chemical Physics*, 112(21) :9213–9222, 2000.
- [37] J. Čížek. On the correlation problem in atomic and molecular systems. calculation of wavefunction components in ursell-type expansion using quantum-field theoretical methods. *The Journal of Chemical Physics*, 45(11) :4256–4266, 1966.
- [38] L. H. Thomas. The calculation of atomic fields. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 23, pages 542–548. Cambridge Univ Press, 1927.
- [39] E. Fermi. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6 :602–607, 1927.
- [40] P.A.M. Dirac. Note on exchange phenomena in the thomas atom. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 26, pages 376–385. Cambridge Univ Press, 1930.
- [41] J.C. Slater. A simplification of the hartree-fock method. *Physical Review*, 81(3) :385, 1951.
- [42] P. Hohenberg and W. Kohn. Density functional theory. *Phys. Rev. B*, 136 :864–876, 1964.
- [43] W. Kohn and L.J. Sham. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140 :A1133–A1138, Nov 1965.
- [44] P.J. Stephens, F.J. Devlin, C.F. Chabalowski, and M.J. Frisch. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields. *The Journal of Physical Chemistry*, 98 :11623–11627, 1994.
- [45] Y. Zhao and D.G. Truhlar. The m06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements : two new functionals and systematic testing of four m06-class functionals and 12 other functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 120(1-3) :215–241, 2008.
- [46] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Density functionals with broad applicability in chemistry. *Accounts of chemical research*, 41(2) :157–167, 2008.

- [47] Y. Zhao, N. E. Schultz, and D. G. Truhlar. Exchange-correlation functional with broad accuracy for metallic and nonmetallic compounds, kinetics, and noncovalent interactions. *The Journal of chemical physics*, 123(16) :161103, 2005.
- [48] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Exploring the limit of accuracy of the global hybrid meta density functional for main-group thermochemistry, kinetics, and noncovalent interactions. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 4(11) :1849–1868, 2008.
- [49] R. Peverati and D. G. Truhlar. Improving the accuracy of hybrid meta-gga density functionals by range separation. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(21) :2810–2817, 2011.
- [50] J.C. Slater. Atomic shielding constants. *Physical Review*, 36(1) :57, 1930.
- [51] R. McWeeny. Gaussian approximations, to wave functions. *Nature*, 166 :21–22, 1950.
- [52] S. F. Boys. Electronic wave functions. i. a general method of calculation for the stationary states of any molecular system. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 200, pages 542–554. The Royal Society, 1950.
- [53] E. Clementi. supplement to ibm j. *Research and Development*, 9 :2, 1965.
- [54] R. Ditchfield, W. J. Hehre, and J. A. Pople. Self-consistent molecular-orbital methods. ix. an extended gaussian-type basis for molecular-orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 54(2) :724–728, 1971.
- [55] W. J. Hehre, R. Ditchfield, and J. A. Pople. Self—consistent molecular orbital methods. xii. further extensions of gaussian—type basis sets for use in molecular orbital studies of organic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 56(5) :2257–2261, 1972.
- [56] M. M. Francl, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, M. S. Gordon, D. J. DeFrees, and J. A. Pople. Self-consistent molecular orbital methods. xxiii. a polarization-type basis set for second-row elements. *The Journal of Chemical Physics*, 77(7) :3654–3665, 1982.
- [57] Thom H. Dunning J. Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. i. the atoms boron through neon and hydrogen. *The Journal of chemical physics*, 90(2) :1007–1023, 1989.
- [58] G.A. Zhurko and D.A. Zhurko. Chemcraft : Tool for treatment of chemical data, <http://www.chemcraftprog.com>. *version 1.8 build 486 issued*, 2016.
- [59] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, et al. Gaussian 09, revision a. 02, gaussian. *Inc., Wallingford, CT*, 200, 2009.
- [60] J. Ekkers and W. H. Flygare. Pulsed microwave fourier transform spectrometer. 47(4) :448–454, 1976.
- [61] J.C. McGurk, T.G. Schmalz, and W.H. Flygare. A density matrix, bloch equation description of infrared and microwave transient phenomena. *Advances in Chemical Physics*, Volume 25, pages 1–68.

- [62] T.J. Balle and W.H. Flygare. Fabry–perot cavity pulsed fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source. *Review of Scientific Instruments*, 52(1) :33–45, 1981.
- [63] H. Dreizler. Experiences with microwave fourier transform spectroscopy of molecular gases. *Molecular Physics*, 59(1) :1–28, 1986.
- [64] S. Kassi. *Développement d'un Spectromètre Micro-Ondes à Transformée de Fourier. Applications spectroscopiques : des molécules stables aux complexes de van der Waals*. Thèse de doctorat, Université de Lille 1, 09/11/2000.
- [65] D. Petitrez. *spectroscopie à impulsions micro-ondes*. mémoire de l'habilitation à diriger des recherches, Université de Lille 1, 16 décembre 2002.
- [66] M. Tudorie, L.H. Coudert, T.R. Huet, D. Jegouso, and G. Sedes. Magnetic hyperfine coupling of a methyl group undergoing internal rotation : A case study of methyl formate. *The Journal of chemical physics*, 134(7) :074314, 2011.
- [67] S. DePaul, D. Pullman, and B. Friedrich. A pocket model of seeded supersonic beams. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(10) :2167–2171, 1993.
- [68] J. U. Grabow, W. Stahl, and H. Dreizler. A multioctave coaxially oriented beam-resonator arrangement fourier-transform microwave spectrometer. *Review of scientific instruments*, 67(12) :4072–4084, 1996.
- [69] F. M. N. Nunes, M.C.C. Veloso, P.A. de P. Pereira, and J.B. De Andrade. Gas-phase ozonolysis of the monoterpenoids (s)-(+)-carvone,(r)-(-)-carvone,(-)-carveol, geraniol and citral. *Atmospheric Environment*, 39(40) :7715–7730, 2005.
- [70] A. Calogirou, B.R. Larsen, and D. Kotzias. Gas-phase terpene oxidation products : a review. *Atmospheric Environment*, 33(9) :1423–1439, 1999.
- [71] F. Chiron, J.C. Chalchat, R. P. Garry, J.F0 Pilichowski, and J. Lacoste. Photochemical hydroperoxidation of terpenes i. synthesis and characterization of α -pinene, β -pinene and limonene hydroperoxides. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 111(1) :75–86, 1997.
- [72] B. C. Singer, B. K. Coleman, H. Destailats, A. T. Hodgson, M. M. Lunden, C. J. Weschler, and W. W. Nazaroff. Indoor secondary pollutants from cleaning product and air freshener use in the presence of ozone. *Atmospheric Environment*, 40(35) :6696–6710, 2006.
- [73] L. V. Rizzo, P. Artaxo, T. Karl, A.B. Guenther, and J. Greenberg. Aerosol properties, in-canopy gradients, turbulent fluxes and voc concentrations at a pristine forest site in amazonia. *Atmospheric Environment*, 44(4) :503–511, 2010.
- [74] J. Lelieveld, T.M. Butler, J.N. Crowley, T.J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M.G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli, et al. Atmospheric oxidation capacity sustained by a tropical forest. *Nature*, 452(7188) :737–740, 2008.
- [75] R.C. de M. Oliveira and G.F. Bauerfeldt. Ozonolysis reactions of monoterpenes : a variational transition state investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(12) :2802–2812, 2015.

- [76] A. Bracho-Nunez, N.M. Knothe, S. Welter, M. Staudt, W.R. Costa, M.A.R. Liberato, M.T.F. Piedade, and J. Kesselmeier. Leaf level emissions of volatile organic compounds (voc) from some amazonian and mediterranean plants. *Biogeosciences*, 10(9) :5855–5873, 2013.
- [77] L. Courty, K. Chetehouna, L. Lemée, C. Fernandez-Pello, and J.P. Garo. Biogenic volatile organic compounds emissions at high temperatures of common plants from mediterranean regions affected by forest fires. *Journal of Fire Sciences*, pages 459–479, 2014.
- [78] Y. S. Son, K. J. Kim, I. H. Jung, S. J. Lee, and J. C. Kim. Seasonal variations and emission fluxes of monoterpene emitted from coniferous trees in east asia : focused on pinus rigida and pinus koraiensis. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 72(1) :27–41, 2015.
- [79] M. Kivimäenpää, N. Magsarjav, R. Ghimire, J.M. Markkanen, J. Heijari, M. Vuorinen, and J. K. Holopainen. Influence of tree provenance on biogenic {VOC} emissions of scots pine (pinus sylvestris) stumps. *Atmospheric Environment*, 60 :477–485, 2012.
- [80] H.M. Pickett. The fitting and prediction of vibration-rotation spectra with spin interactions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148(2) :371–377, 1991.
- [81] Z. Kisiel. Prospe – programs for rotational spectroscopy, institute of physics, academy of science, warsaw. <http://www.ifpan.edu.pl/kisiel/prospe.htm>.
- [82] Z. Kisiel. Least-squares mass-dependence molecular structures for selected weakly bound intermolecular clusters. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 218(1) :58 – 67, 2003.
- [83] Z. Kisiel, O. Desyatnyk, E. Bialkowska-Jaworska, and L. Pszczolkowski. The structure and electric dipole moment of camphor determined by rotational spectroscopy. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 :820–826, 2003.
- [84] S. Owen, C. Boissard, R.A. Street, S.C. Duckham, O. Csiky, and C.N. Hewitt. Bema : A european commision project on biogenic emmissions in the mediterranean area screening of 18 mediterranean plant species for volatile organic compound emissions. *Atmospheric Environment*, 31 :101 – 117, 1997.
- [85] J. Kesselmeier, U. Kuhn, A. Wolf, M.O. Andreae, P. Ciccioli, E. Brancaleoni, M. Frattoni, A. Guenther, J. Greenberg, P. De Castro Vasconcellos, T. de Oliva, T. Tavares, and P. Artaxo. Atmospheric volatile organic compounds (voc) at a remote tropical forest site in central amazonia. *Atmospheric Environment*, 34(24) :4063 – 4072, 2000.
- [86] R. Atkinson and J. Arey. Atmospheric chemistry of biogenic organic compounds. *Accounts of Chemical Research*, 31(9) :574–583, 1998.
- [87] R. Atkinson and J. Arey. Gas-phase tropospheric chemistry of biogenic volatile organic compounds : a review. *Atmospheric Environment*, 37 :197–219, 2003.
- [88] S.S. Brown, W.P. Dubé, R. Bahreini, A.M. Middlebrook, C.A. Brock, C. Warneke, J.A. De Gouw, R.A. Washenfelder, E. Atlas, J. Peischl, et al. Biogenic voc oxidation and organic aerosol formation in an urban nocturnal boundary layer : aircraft

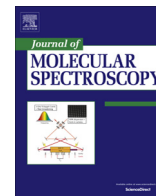
- vertical profiles in houston, tx. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 13(22) :11317–11337, 2013.
- [89] R. J. Griffin, D. R. Cocker III, J. H. Seinfeld, and D. Dabdub. Estimate of global atmospheric organic aerosol from oxidation of biogenic hydrocarbons. *Geophysical research letters*, 26(17) :2721–2724, 1999.
- [90] D. Zhang and R. Zhang. Ozonolysis of α -pinene and β -pinene : Kinetics and mechanism. *The Journal of chemical physics*, 122(11) :114308, 2005.
- [91] B. R. Larsen, D. Di Bella, M. Glasius, R. Winterhalter, N. R. Jensen, and J. Hjorth. Gas-phase oh oxidation of monoterpenes : Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 38(3) :231–276, 2001.
- [92] J. H. Seinfeld and J. F. Pankow. Organic atmospheric particulate material. *Annual review of physical chemistry*, 54(1) :121–140, 2003.
- [93] M.A.K. Khalil and R.A. Rasmussen. Forest hydrocarbon emissions : relationships between fluxes and ambient concentrations. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 42(6) :810–813, 1992.
- [94] M. Hyttinen, M. Masalin-Weiijo, P. Kalliokoski, and P. Pasanen. Comparison of voc emissions between air-dried and heat-treated norway spruce (*picea abies*), scots pine (*pinus sylvestris*) and european aspen (*populus tremula*) wood. *Atmospheric Environment*, 44(38) :5028–5033, 2010.
- [95] T. Hoffmann, J. R. Odum, F. Bowman, D. Collins, D. Klockow, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Formation of organic aerosols from the oxidation of biogenic hydrocarbons. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 26(2) :189–222, 1997.
- [96] D. Kotzias, J.L. Hjorth, and H. Skov. A chemical mechanism for dry deposition—the role of biogenic hydrocarbon (terpene) emissions in the dry deposition of o₃, so₂ and nox in forest areas. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 20(1) :95–99, 1989.
- [97] J. Yu, D. R. Cocker III, R. J. Griffin, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. Gas-phase ozone oxidation of monoterpenes : Gaseous and particulate products. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 34(2) :207–258, 1999.
- [98] R. Winterhalter, P. Neeb, D. Grossmann, A. Kolloff, O. Horie, and G. Moortgat. Products and mechanism of the gas phase reaction of ozone with β -pinene. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 35(2) :165–197, 2000.
- [99] L. Palin, M. Brunelli, J. P. Wright, P. Pattison, and A. N. Fitch. The low-temperature structure of nopinone. *Zeitschrift für Kristallographie International journal for structural, physical, and chemical aspects of crystalline materials*, 223(9) :602–604, 2008.
- [100] A. D. Bond and J. E. Davies. (1*R*)-(–)-Fenchone. *Acta Crystallographica Section E*, 57(11) :o1034–o1035, Nov 2001.
- [101] D. Loru, M. A. Bermúdez, and M. E. Sanz. Structure of fenchone by broadband rotational spectroscopy. *The Journal of Chemical Physics*, 145(7), 2016.

- [102] D. R. Cocker III, S. L. Clegg, R. C. Flagan, and J. H. Seinfeld. The effect of water on gas–particle partitioning of secondary organic aerosol. part i : α -pinene/ozone system. *Atmospheric Environment*, 35(35) :6049–6072, 2001.
- [103] C.J. Hennigan, M.H. Bergin, J.E. Dibb, and R.J. Weber. Enhanced secondary organic aerosol formation due to water uptake by fine particles. *Geophysical Research Letters*, 35(18), 2008.
- [104] C.J. Hennigan, M.H. Bergin, and R.J. Weber. Correlations between water-soluble organic aerosol and water vapor : a synergistic effect from biogenic emissions? *Environmental science & technology*, 42(24) :9079–9085, 2008.
- [105] <http://www.mpsd.mpg.de/en/research/irg/ccm>.
- [106] P. Dréan, J.R. Avilés Moreno, T.R. Huet, and A. Hamieh. Mb-ftmw spectroscopy of the camphor hydrates. *Poster (TP28) presented at The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy*, September 2-6, 2014. <http://www.chem.uni-wuppertal.de/conference/>.
- [107] C. Pérez, A. Krin, A. L. Steber, J. C. López, Z. Kisiel, and M. Schnell. Wet-ting camphor : Multi-isotopic substitution identifies the complementary roles of hydrogen bonding and dispersive forces. *The journal of physical chemistry letters*, 7(1) :154–160, 2015.
- [108] J.R. Avilés-Moreno, J. Demaison, and T.R. Huet. Conformational flexibility in hydrated sugars : the glycolaldehyde-water complex. *Journal of the American Chemical Society*, 128(32) :10467–10473, 2006.
- [109] C. Leforestier, K. Szalewicz, and A. Van Der Avoird. Spectra of water dimer from a new ab initio potential with flexible monomers. *The Journal of chemical physics*, 137(1) :014305, 2012.
- [110] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu. *The Journal of Chemical Physics*, 132(15), 2010.
- [111] N. Yassaa, B.Y. Meklati, and A. Cecinato. Evaluation of monoterpene biogenic volatile organic compounds in ambient air around eucalyptus globulus, pinus halepensis and cedrus atlantica trees growing in algiers city area by chiral and achiral capillary gas chromatography. *Atmospheric Environment*, 34(17) :2809–2816, 2000.
- [112] A.G. McDonald, J.S. Gifford, D. Steward, P.H. Dare, S. Riley, and I. Simpson. Air emission from timber drying : high temperature drying and re-drying of cca treated timber. *Holz als Roh-und Werkstoff*, 62(4) :291–302, 2004.
- [113] M. G.D. Baumann, L.F. Lorenz, S.A. Batterman, and Z. Guo-Zheng. Aldehyde emissions from particleboard and medium density fiberboard products. *Forest products journal*, 50(9) :75, 2000.
- [114] J. R. Avilés Moreno, T.R. Huet, and J.J. López González. Conformational relaxation of s-(+)-carvone and r-(+)-limonene studied by microwave fourier transform spectroscopy and quantum chemical calculations. *Structural Chemistry*, 24(4) :1163–1170, 2013.

- [115] J.R. Avilés Moreno, F.P. Ureña, J.J. López González, and T.R. Huet. Terpenes in the gas phase : The structural conformation of s-(-)-perillaldehyde investigated by microwave spectroscopy and quantum chemical calculations. *Chemical Physics Letters*, 473(1) :17–20, 2009.

Annexe A1

The structure and molecular parameters of camphene determined by Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations



The structure and molecular parameters of camphene determined by Fourier transform microwave spectroscopy and quantum chemical calculations



Elias M. Neeman, Pascal Dréan, Thérèse R. Huet*

Univ. Lille, CNRS, UMR 8523, PhLAM – Physique des Lasers, Atomes et Molécules, F-59000 Lille, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 17 February 2016

In revised form 18 March 2016

Accepted 21 March 2016

Available online 22 March 2016

Keywords:

Camphene

Monoterpene

Rotational spectrum

Molecular structure

ABSTRACT

Camphene ($C_{10}H_{16}$) is a bicyclic monoterpene of atmospheric interest. The structure of the unique stable conformer was optimized using density functional theory and *ab initio* calculations. The rotational spectrum of camphene was recorded in a supersonic jet expansion with a Fourier transform microwave spectrometer over the range 2–20 GHz. Signals from the parent species and from the ten ^{13}C isotopomers were observed in natural abundance. The rotational and centrifugal distortion parameters were fitted to a Watson's Hamiltonian in the A-reduction. Complex line-shapes resulting from a magnetic interaction associated with the pairs of hydrogen nuclei in the methylene groups was observed and modeled. The rotational constants were used together with equilibrium structure to determine the r_0 and the $r_m^{(1)}$ gas-phase geometries of the carbon skeleton. The present work provides the first spectroscopic characterization of camphene in the gas phase.

© 2016 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The emission of biogenic volatile organic compounds (BVOCs) from plants has strong relevance for plant physiology, plant ecology and atmospheric chemistry [1]. Camphene ($C_{10}H_{16}$), also named 2,2-dimethyl-3-methylenebicyclo[2.2.1]heptane, is one of several BVOCs emitted in the atmosphere by natural sources [2]. It is one of many products of common plants from Mediterranean regions affected by forest fires [3]. It is also one of the major monoterpenes emitted from *Pinus koraiensis* [4] and it has been identified as one of various monoterpenes emitted from scots pine stumps tree [5].

BVOCs such as isoprene (C_5H_8) and monoterpenes ($C_{10}H_{16}$, i.e. α -pinene, β -pinene, camphene, and sabinene), and their oxidation products may form atmospheric aerosols, which are liquid or solid particles suspended in air. Aerosols play a key role in many environmental processes. Indeed they affect the Earth's radiation balance by scattering the solar radiation and by acting as cloud condensation nuclei. They also participate in heterogeneous chemical reactions in the atmosphere. They finally have considerable effects on health [6,7].

Regarding physical chemistry, the ozone initiated chemistry is generally believed to lead to the formation of Criegee intermediates. Ozonolysis reactions of bicyclic monoterpenes is a current subject of investigation, using quantum chemistry calculations. Recently this reaction mechanism was theoretically investigated by Oliveira and Bauerfeldt on four monoterpenes typically emitted into the atmosphere: α -pinene, β -pinene, camphene, and sabinene [8]. The first step of the Criegee mechanism is the cycloaddition of ozone to the double bond of these unsaturated species, and it is believed to be rate determining in the complete mechanism [8]. A good knowledge of the structure of these monoterpenes is a pre-requisite to model their kinetics.

In the present work, we have studied camphene in the gas phase. The spectroscopic information available on gas phase $C_{10}H_{16}$ monoterpenes are rather scarce [9]. Meanwhile the rotational spectrum of camphor ($C_{10}H_{16}O$), which is one oxidation product of camphene, has been studied in detail by Kisiel and co-workers by rotational spectroscopy and quantum calculations, allowing the determination of precise structural parameters [10]. In the present work, we have investigated the structural properties of camphene, using the same approach. Camphene is a bicyclic hydrocarbon which is characterized by the proximity of the two methyl groups near the carbon-carbon double bond (C_7C_8), as depicted in Fig. 1. It is a rigid cage and as such it is presenting only one stable conformer. At first the rotational spectrum was predicted from the structure optimized using density functional

* Corresponding author.

E-mail address: Therese.Huet@univ-lille1.fr (T.R. Huet).

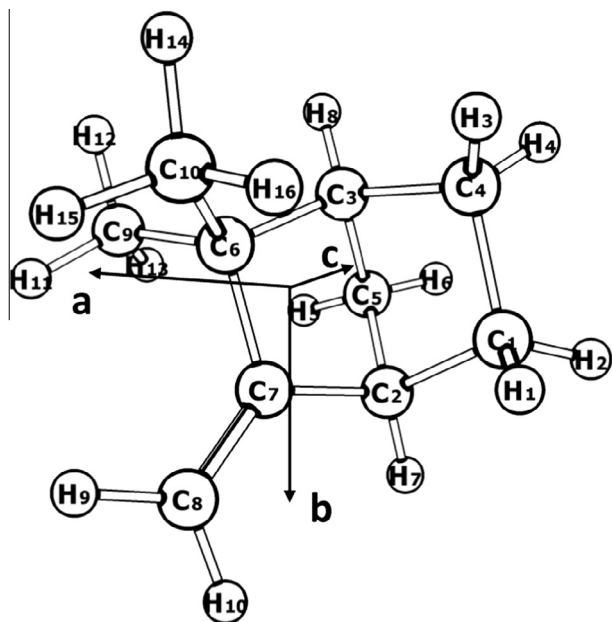


Fig. 1. Equilibrium geometry of camphene, calculated at the MP2/aug-cc-pVTZ level, and the numbering of all atoms. The principal axis system is also presented.

theory (DFT) and *ab initio* calculations. A supersonic expansion coupled to a Fourier-transform microwave (FTMW) spectrometer was used to observe the rotational spectrum of the main species as well as of all the ten ^{13}C isotopomers in natural abundance, despite the small dipole moment of camphene. In addition a complex line-shape was observed on several lines. It was associated with the spin–spin magnetic interaction between hydrogen nuclei, and modeled accurately by considering only the hydrogen pairs of the three methylene groups. The molecular parameters were obtained by fitting the observed transitions to a standard Watson Hamiltonian. Structural parameters have been obtained, with the support of quantum calculations.

2. Quantum chemical calculations

The quantum chemical calculations were performed using the Gaussian 09, Rev. D.01, software package (G09) [11]. The structure of camphene (Fig. 1) was optimized using *ab initio* calculations at the MP2 level of the theory (Møller–Plesset second order perturbation theory) [12], with the Dunning’s correlation consistent triple-zeta aug-cc-pVTZ basis set with added polarization functions [13] in order to obtain an equilibrium structure which could be compared with the experimental structural parameters.

The molecular parameters and the harmonic force field have also been evaluated using the B3LYP density functional [14,15], with the Pople split-valence triple-zeta basis set augmented with diffuse and polarization functions on all atoms (the 6-311++G (2df,p) basis set) [16]. The principal rotational constants (A , B , C), and the quartic centrifugal distortion parameters (Δ_J , Δ_{JK} , Δ_K , δ_J , δ_K) have been calculated for the main species, as well as the electric dipole moment components. It turned out that camphene is a prolate asymmetric rotor with a Ray’s value of $\kappa = -0.415$. The calculated dipole moment value is rather small (0.7 D), which is not surprising since camphene is a hydrocarbon, and a- and b-type transitions with weaker c-type transitions are expected.

The two methyl groups are attached to the same carbon atom (C_6). Therefore the steric hindrance between the two groups should limit internal rotations or present a sufficiently high barrier that no internal rotation splitting should be observed. No further calcula-

tion was found useful, regarding the experimental observed signals in the centimeter-wave range.

3. Experimental details

The pure rotational spectrum (2–20 GHz) of camphene was recorded using the Fourier transform microwave spectrometer coupled to a molecular beam (MB-FTMW) in Lille [17]. Camphene ($\geq 96\%$ purity) was purchased from Sigma–Aldrich and used without further purification. The solid camphene (which has a melting point around 48–52 °C) was heated at 343 K in a reservoir in order to be vaporized. Neon at a stagnation pressure of 3 bars was used as carrier gas and mixed with camphene. The mixture was introduced into a Fabry–Pérot cavity through a 1 mm diameter pinhole with a pulsed nozzle at a repetition rate of 1.5 Hz. Microwave power pulses of 2 μs duration were used to polarize the molecules which were injected co-axially to the optical axis of the cavity. The Free-Induction Decay (FID) signal was detected and digitized at a repetition rate of 120 MHz. FID signals were accumulated in order to obtain a good S/N ratio. About thirty and a few hundred FID signals were accumulated in the low resolution scan mode and in the high resolution measurement mode, respectively. After a fast Fourier transformation of the time domain signals, lines were observed as Doppler doublets. The central frequency of each line was determined by averaging the frequencies of the two Doppler components. The spectral resolution is dependent on the chosen number of data points. In our case, the uncertainty of the measurements is estimated to be better than 1 kHz for the parent molecules signals (0.92 kHz high resolution mode) and better than 2 kHz for the ^{13}C isotopomers (1.8 kHz high resolution mode). By optimizing the temperature in order to minimize the decomposition of camphene, spectra were left with strong signals associated with the parent molecule, and weak signals associated with the isotopomers (^{13}C). An optimum signal was obtained at a reservoir temperature of 343 K. A portion of the rotational spectrum, in the scan mode, is shown in Fig. 2. As explained hereafter, more than one hundred R lines of the parent species were measured, in the high resolution mode, up to $J = 8$ and $K_a = 5$ (47 a-type, 48 b-type and 19 c-type transitions were fitted). The quantum number values

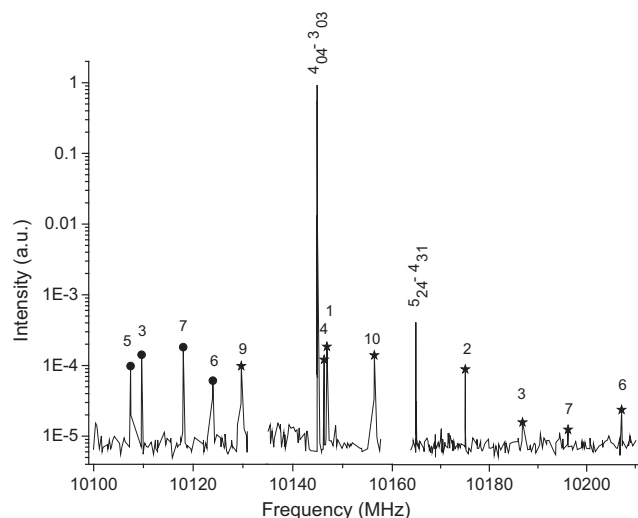


Fig. 2. A portion of the spectrum of camphene showing pure rotational lines associated with the main species $^{12}\text{C}_{10}\text{H}_{16}$. Transitions are identified by the $J_{K_aK_c}$ values. The rotational lines of singly substituted ^{13}C isotopomers are also shown, with the identity of the substituted ^{13}C atom in the molecule (1–10), for the $4_{04}-3_{03}$ (black circles) and $4_{14}-3_{03}$ (black asterisks) lines. The low resolution scan mode of the MB-FTMW spectrometer was used. Intensity is in arbitrary unit.

are limited by the low rotational temperature observed in our molecular beam (a few Kelvin). Because the maximum polarization of the molecule is reached with a $\pi/2$ pulse excitation, the amplitude of the electric field was increased or decreased depending on the type of lines, to compensate the lower or higher value of the permanent dipole moment components, respectively. For camphene, the higher and the lower microwave polarization power was used to observe the c-type and the b-type transitions respectively, which means that $\mu_b > \mu_a > \mu_c$, in good agreement with the theoretical calculations. As it was possible to achieve S/N ratios of about 10,000:1 on the main lines of camphene, several transitions from the ten singly substituted ^{13}C isotopomers could be observed in natural abundance in the spectrum. At the end more than twenty a- and b-type lines were measured for each isotopomer, up to $J = 6$ and $K_a = 4$.

4. Rotational spectrum

The SPFIT/SPCAT suite of programs developed by Pickett [18] was used to fit the observed transitions of the parent species to a Watson's Hamiltonian in the A-reduction [19]:

$$H_{\text{rot}}^{(A)} = B_x^{(A)} J_x^2 + B_y^{(A)} J_y^2 + B_z^{(A)} J_z^2 - \Delta_J J^4 - \Delta_{JK} J^2 J_z^2 - \Delta_K J_z^4 - \frac{1}{2} [\delta_J J^2 + \delta_K J_z^2 J_+^2 - J_-^2] \quad (1)$$

and in the I' representation. One hundred and fourteen lines were assigned. At high resolution, sixteen transitions were found split into a few components of various intensities, separated by a few tens of kHz. This complex line-shape is associated with the magnetic interaction between close nuclear hydrogen spins. For two nuclear spins denoted \mathbf{I}_1 and \mathbf{I}_2 , the nuclear spin-spin Hamiltonian can be written as [20,21]:

$$H_{ss} = \mathbf{I}_1 \cdot \mathbf{D} \cdot \mathbf{I}_2 \quad (2)$$

in which the second-rank direct dipolar spin-spin coupling tensor \mathbf{D} contains information about the inter-nuclear vectors. The tensor elements are defined by

$$D_{ij}^{12} = g_1 g_2 \frac{\mu_0 \mu_N^2}{4\pi} \frac{R^2 \delta_{ij} - 3\mathbf{R}_i \mathbf{R}_j}{R^5}, \quad (3)$$

where g_1 and g_2 are the nuclear g factors for nuclei 1 and 2, and μ_N is the nuclear magneton. \mathbf{R}_i and \mathbf{R}_j are the position vectors of nuclei in the principal inertial axis system, with $i, j = a, b, c$ and R is the length of the vector joining the two nuclei. The tensor elements D_{ij}^{12} do not depend on the electronic coordinates and its evaluation is made with the *ab initio* determination of the molecular geometry. The spin-spin parameters were evaluated using the MP2/aug-cc-pVTZ structure. Interestingly, we found that the hyperfine structure could be well modeled by only considering the four pairs of hydrogen atoms of the methylene groups, i.e. $\text{H}_1\text{-H}_2$, $\text{H}_3\text{-H}_4$, $\text{H}_5\text{-H}_6$, and $\text{H}_9\text{-H}_{10}$ separated by a distance of 176.5 pm, 175.5 pm, 178.0 pm, and 185.1 pm, respectively. In addition the contribution of the $\text{H}_9\text{-H}_{10}$ pair is very weak. An example of structured transition is presented in Fig. 3, together with the simulated signal. The complex line-shape was calculated using the SPCAT program (the data file is available in the Supplementary materials). The simulated signal was constructed by adjusting a Lorentz profile (FWHM = 6 kHz) on each calculated hyperfine component. In order to reproduce the observed line-shape 366 hyperfine components were co-added. A very good agreement is observed on the frequency scale, while it is more qualitative on the intensity scale. The rotational frequency is close to the average of the hyperfine components frequencies.

The fitted values of the rotational and centrifugal distortion parameters are presented in Table 1. The root-mean-square

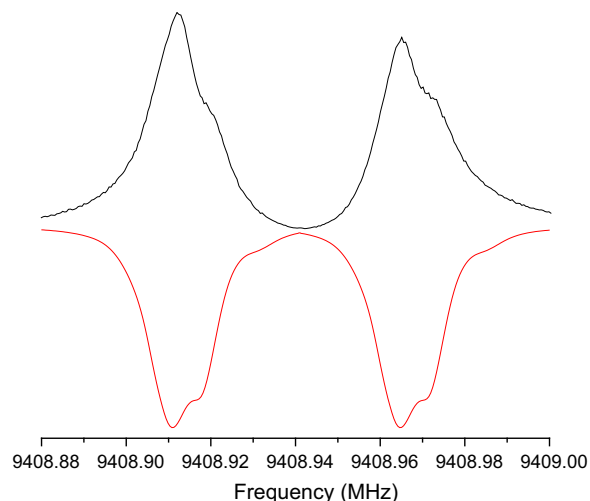


Fig. 3. Experimental (black) and simulated (red) complex line-shape associated with the two Doppler components of the $J_{KaKc} = 3_{21} - 2_{11}$ line of camphene. The nuclear spin-spin interaction was modeled for the three pairs of the closest hydrogen atoms. The simulation was made using Lorentzian line shapes with a full width at half maximum equal to 6 kHz, adjusted to each hyperfine component. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

(RMS) value of the fit (0.9 kHz) is close to the experimental accuracy, this is the signature of the rigid structure of camphene. The parameters calculated at different levels of theory are also presented. It should be noted that the calculated rotational constants were usually overestimated, except for the B3LYP values which are quite accurate (better than 1%). The centrifugal quartic distortion parameters are also well calculated, and this is the signature of the harmonic force field quality.

The *ab initio* structure evaluated at the MP2/aug-cc-pVTZ level was used to calculate the rotational constants for the ten singly substituted ^{13}C isotopologues, with the CORSCL [22] program. The values of the calculated rotational constants were then scaled by the ratio between the experimental and the calculated corresponding rotational constants of the parent species. These corrected parameters allowed the precise identification of all ^{13}C isotopomers rotational transitions of camphene. The A , B , C rotational constants and the centrifugal distortion constants Δ_J and Δ_{JK} were fitted while the other centrifugal distortion constants values were fixed to those obtained for the parent species, because of the limited data set. The results are presented in Table 2. All the assigned lines of camphene are available as Supplementary

Table 1

The rotational constants, the quartic centrifugal distortion parameters, and the values of the dipole moment components of camphene, determined experimentally from the ground state, and theoretically from the equilibrium structure.

Constant	Experimental	B3LYP/6-311++G(2df,p)	MP2/aug-cc-pVTZ
A , MHz	1844.720892(65)	1844.11	1862.10
B , MHz	1403.132174(48)	1399.86	1419.94
C , MHz	1220.430409(45)	1215.81	1234.52
Δ_J , kHz	0.04909(51)	0.0484	–
Δ_{JK} , kHz	0.1310(27)	0.1198	–
Δ_K , kHz	–0.0831(33)	–0.0679	–
δ_J , kHz	0.00337(26)	0.0030	–
δ_K , kHz	–0.0671(44)	–0.0629	–
RMS, kHz	0.90	–	–
$ \mu_a $, D	–	0.40	0.46
$ \mu_b $, D	–	0.50	0.57
$ \mu_c $, D	–	0.14	0.15

Table 2
Ground state spectroscopic constants for the ten singly substituted ^{13}C isotopomers of camphene.

Constant ^a	$^{13}\text{C}_1$	$^{13}\text{C}_2$	$^{13}\text{C}_3$	$^{13}\text{C}_4$	$^{13}\text{C}_5$
A, MHz	1839.71702(61)	1836.23985(32)	1834.85859(44)	1834.44519(26)	1831.20992(20)
B, MHz	1387.59273(22)	1398.46088(10)	1401.58358(15)	1392.138174(97)	1391.062273(86)
C, MHz	1209.59597(21)	1214.14723(10)	1215.97874(15)	1210.264450(91)	1217.135036(75)
Δ_J , kHz	0.0556(51)	0.0474(17)	0.0469(30)	0.0505(20)	0.0465(16)
Δ_{JK} , kHz	0.102(25)	0.134(12)	0.145(18)	0.122(11)	0.1134(82)
RMS, kHz	1.09	0.94	1.38	0.74	0.54
N_{lines}	25	25	24	22	21
	$^{13}\text{C}_6$	$^{13}\text{C}_7$	$^{13}\text{C}_8$	$^{13}\text{C}_9$	$^{13}\text{C}_{10}$
A, MHz	1843.40924(38)	1837.91300(18)	1816.43419(16)	1834.67482(15)	1826.60583(17)
B, MHz	1400.39245(12)	1402.451562(59)	1396.916052(49)	1384.450013(48)	1388.661139(59)
C, MHz	1217.75137(11)	1216.933767(56)	1204.018899(47)	1207.727318(49)	1212.356513(57)
Δ_J , kHz	0.0479(24)	0.0491(11)	0.04830(83)	0.04770(89)	0.04850(98)
Δ_{JK} , kHz	0.125(15)	0.1219(73)	0.1356(64)	0.1330(62)	0.1325(73)
RMS, kHz	1.07	0.52	0.47	0.46	0.54
N_{lines}	24	24	25	25	27

^a The values of the quartic centrifugal distortion constants Δ_K , δ_J and δ_K were kept fixed to those obtained for the parent species.

Table 3
Substitution (r_s) coordinates (Å) for the carbon atoms of the camphene molecule, in the principal axis frame.

	a_s	b_s	c_s
C_1	−1.8684(8)	0.4665(32)	0.7433(20)
C_2	−1.0149(15)	1.0569(14)	−0.4099(36)
C_3	−0.4669(32)	−1.1400(13)	−0.4272(35)
C_4	−1.5381(10)	−1.0533(14)	0.6849(22)
C_5	−1.0492(14)	−0.0920(163)	−1.4273(11)
C_6	0.8436(17)	−0.4507(33)	0.0761(197)*i
C_7	0.4166(36)	1.0105(15)	0.0115(1303)*i
C_8	1.1930(13)	2.0576(7)	0.3503(42)
C_9	1.9554(8)	−0.7158(21)	−1.0216(15)
C_{10}	1.3641(11)	−0.9234(16)	1.3853(11)

material, with the SPFIT output files reformatted with the PIFORM program [22].

5. Molecular structure

All the results presented in this section have been obtained by using the computer programs STRFIT and KRA [23].

The experimental rotational parameters have been obtained for the parent isotopomer of camphene and for the ten substituted ^{13}C isotopomers. Consequently it became possible to determine the substitution (r_s) structure for the carbon skeleton. The coordinates are calculated using Kraitchman's equations [24]. In order to provide a realistic account of the uncertainties from vibration–rotation effects, coordinates carry errors as suggested by Costain, and the error on coordinate z is given by $\delta z = 0.0015/|z| \text{ Å}$ [25,26]. The coordinates are reported in Table 3. It has been pointed out that for very small coordinates, the r_s method may lead to a square root of a negative number, that is, an imaginary coordinate [10,26]. This is the case for camphene, with two c imaginary coordinates for the atoms C_6 and C_7 . In this case it is not possible to find all the molecular r_s parameters associated with the carbon skeleton.

Consequently, in order to determine the molecular structure of the camphene molecule, two others geometries were evaluated, the ground state r_0 geometry and the equilibrium related mass-dependence $r_m^{(1)}$ geometry [26]. The 36 moments of inertia can be used to fit the $3N - 6 = 24$ internal coordinates of the heavy atoms. To this end we have defined the geometry of the carbon skeleton with a z -matrix using 9 distances, 8 angles and 7 dihedral angles, reported in Table 4. For the overall molecule, the subsidiary information on the CH bond lengths and CCH angles was provided by the B3LYP and MP2 calculations. It should be noted that the levels of our quantum chemistry calculations, limited by the size of the

molecule (26 atoms) and computational resources, might not be as reliable as necessary to determine very accurate molecular parameters. Meanwhile, they can provide valuable structural parameters as starting points to derive a structure from the experimental data. For instance, the $\text{C}_8\text{C}_7\text{C}_6\text{C}_2$ dihedral angle value associated with the carbon–carbon double bond is -179.70° and -179.99° at the B3LYP and MP2 levels, respectively, instead of -180.00° .

The value of the parameters of the z -matrix resulting from the least-squares fits are reported in Table 4, in which they are compared with other available data. A slightly better standard deviation was obtained for the r_0 geometry with the B3LYP structure (0.0057 Å^2) than with the MP2 structure (0.0069 Å^2), probably because of the better reproduction of the rotational constants for the parent molecule. We therefore retained the first r_0 geometry.

The $r_m^{(1)}$ structure was also obtained using both the B3LYP and MP2 structures, with the same standard deviation. The second structure was retained according to the better calculated equilibrium parameters at the MP2 level. Note that the c coordinates of the C_6 and C_7 atoms are now real. The three isotopologue-independent parameters c_a , c_b , c_c describe the rovibrational contributions. Their values are similar to those obtained for camphor by Kisiel [10]. In the present work no structural assumption was made, except the parameters mentioned above (CH bond lengths and CCH angles). The precision of the fitted parameters is therefore limited by the correlations, in particular between the dihedral angles. Meanwhile the present results are quite satisfactory. It should be noted that the internal coordinates of the carbon skeleton determined by the $r_m^{(1)}$ geometry are in good agreement with the values coming from the MP2/aug-cc-pVTZ equilibrium structure, while the ground state principal rotational constants of the parent molecule were better reproduced with the B3LYP/6-311++G(2df,p) equilibrium structure. The other parameters were derived statistically, and are available in the Supplementary material.

6. Conclusion

We have characterized for the first time the rotational spectrum of camphene in the gas phase. Signals from the parent species and from the ten ^{13}C isotopomers were observed and modeled, with the support of DFT and *ab initio* calculations. The rotational constants were used to determine the r_s , r_0 and the $r_m^{(1)}$ gas-phase geometries of the carbon skeleton. The rotational spectrum could be used in the future to follow slow kinetics of tropospheric reactions.

Table 4

Comparison of the geometrical parameters (lengths/Å and angles/°) values determined for the heavy atoms of the camphene molecule by rotational spectroscopy, and DFT or *ab initio* calculations.

	r_s	r_o^a	B3LYP ^b	$r_m^{(1)c}$	MP2 ^d
$r(C_1C_2)$	1.551(4)	1.556(5)	1.553	1.553(5)	1.546
$r(C_3C_5)$	1.561(11)	1.550(7)	1.544	1.546(4)	1.537
$r(C_4C_3)$	1.547(4)	1.546(6)	1.544	1.545(5)	1.535
$r(C_6C_7)$	–	1.527(5)	1.541	1.519(3)	1.525
$r(C_7C_8)$	–	1.340(6)	1.327	1.343(5)	1.334
$r(C_2C_7)$	–	1.510(8)	1.512	1.494(7)	1.502
$r(C_6C_9)$	–	1.541(10)	1.541	1.544(7)	1.530
$r(C_6C_{10})$	–	1.543(12)	1.536	1.535(8)	1.526
$r(C_3C_6)$	–	1.555(7)	1.565	1.545(4)	1.550
$r(C_2C_5)$	1.535(12)	1.544(6)	1.543	1.540(4)	1.537
$r(C_1C_4)$	1.556(3)	1.562(5)	1.559	1.554(4)	1.553
$\angle(C_3C_5C_2)$	94.0(2)	94.2(2)	94.1	94.1(2)	94.3
$\angle(C_1C_4C_3)$	103.2(1)	103.1(3)	103.1	103.2(2)	103.0
$\angle(C_2C_1C_4)$	103.1(1)	103.1(3)	103.0	103.1(2)	103.2
$\angle(C_4C_3C_5)$	99.5(2)	99.9(3)	100.2	99.7(2)	100.2
$\angle(C_1C_2C_5)$	101.3(4)	101.1(3)	101.0	101.1(2)	101.2
$\angle(C_5C_2C_7)$	–	101.0(6)	101.2	100.9(4)	100.9
$\angle(C_6C_7C_8)$	–	126.4(6)	126.9	125.8(4)	126.3
$\angle(C_7C_6C_9)$	–	111.7(9)	111.2	111.5(6)	111.0
$\angle(C_3C_6C_{10})$	–	113.9(6)	114.3	114.1(4)	114.2
$\angle(C_9C_6C_{10})$	–	107.7(3)	107.9	107.5(2)	108.3
$\angle(C_2C_7C_6)$	–	106.9(5)	106.6	107.3(4)	106.9
$\angle(C_5C_3C_6)$	–	101.8(5)	102.0	102.0(3)	102.1
$\angle(C_4C_3C_6)$	–	110.8(6)	111.0	110.6(5)	110.5
$\angle(C_3C_6C_7)$	–	101.1(4)	100.5	101.0(3)	100.8
$\angle(C_1C_2C_7)$	–	107.1(9)	107.8	107.3(5)	106.9
$\angle(C_2C_7C_8)$	–	126.7(3)	126.5	126.9(2)	126.8
$\angle(C_3C_6C_9)$	–	110.2(9)	110.3	109.7(6)	110.3
$\angle(C_7C_6C_{10})$	–	112.2(1.5)	112.6	113.0(1.0)	112.2
$\angle(C_1C_2C_7C_8)$	–	–109.3(2.0)	–108.8	–109.0(1.4)	–109.1
$\angle(C_1C_2C_7C_6)$	–	71.5(1.7)	71.5	70.9(1.1)	70.9
$\angle(C_2C_7C_6C_3)$	–	–1.25(2.1)	–1.16	–0.6(1.3)	–0.5
$\angle(C_2C_7C_6C_{10})$	–	–123.0(1.1)	–123.2	–122.8(7)	–122.5
$\angle(C_4C_3C_6C_9)$	–	172.0(4)	172.6	172.2(2)	172.2
$\angle(C_4C_3C_6C_7)$	–	–69.6(1.5)	–69.9	–70.0(1.0)	–70.5
$\angle(C_5C_3C_6C_7)$	–	35.9(1.4)	36.1	35.3(1.0)	35.4
$\sigma_{fit}/(u \text{ Å}^2)$		0.0057		0.0032	

^a Calculation based on the B3LYP/6-311++G(2df,p) equilibrium structure.

^b Equilibrium structure from B3LYP/6-311++G(2df,p) calculation.

^c The $r_m^{(1)}$ fit was performed using three additional adjustable parameters: $c_a = 0.120(23) u^{1/2} \text{ Å}$, $c_b = 0.146(28) u^{1/2} \text{ Å}$, $c_c = 0.162(33) u^{1/2} \text{ Å}$. Calculation based on the MP2/aug-cc-pVTZ equilibrium structure.

^d Equilibrium structure from MP2/aug-cc-pVTZ calculation.

Acknowledgment

The present work was funded by the French ANR *Labex CaPPA* through the PIA under contract ANR-11-LABX-0005-01, by the Regional Council *Nord-Pas-de-Calais-Picardie* and by the European Funds for Regional Economic Development (FEDER).

Appendix A. Supplementary data

Supplementary material includes the list of all assigned lines, for the parent species and for the ten ¹³C isotopomers; the input

file with the parameters describing the hyperfine structure for the parent molecule; the output files associated with the determination of the r_o and the $r_m^{(1)}$ gas-phase geometries of the carbon skeleton.

Supplementary data for this article are available on ScienceDirect (www.sciencedirect.com) and as part of the Ohio State University Molecular Spectroscopy Archives (http://library.osu.edu/sites/msa/jmsa_hp.htm). Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jms.2016.03.012>.

References

- [1] R. Baraldi, F. Rapparini, O. Facini, D. Spano, P. Duce, J. Mediterr. Ecol. 6 (2005) 3–9.
- [2] A. Bracho-Nunez, N.M. Knothe, S. Welter, M. Staudt, W.R. Costa, M.A.R. Liberato, M.T.F. Piedade, J. Kesselmeier, Biogeosciences 10 (2013) 5855–5873.
- [3] L. Courty, K. Chetehouna, L. Lemée, C. Fernandez-Pello, J.-P. Garo, J. Fire Sci. 32 (2014) 459–479.
- [4] Y.-S. Son, K.-J. Kim, I.-H. Jung, S.-J. Lee, J.-C. Kim, J. Atmos. Chem. 72 (2015) 27–41.
- [5] M. Kivimäenpää, N. Magsarjav, R. Ghimire, J.-M. Markkanen, J. Heijari, M. Vuorinen, J.K. Holopainen, Atmos. Environ. 601 (2012) 477–485.
- [6] J. Lelieveld, T.M. Butler, J.N. Crowley, T.J. Dillon, H. Fischer, L. Ganzeveld, H. Harder, M.G. Lawrence, M. Martinez, D. Taraborrelli, J. Williams, Nature 452 (2008) 737–740.
- [7] M. Hallquist, J.C. Wenger, U. Baltensperger, Y. Rudich, D. Simpson, M. Claeys, J. Dommen, N.M. Donahue, C. George, A.H. Goldstein, J.F. Hamilton, H. Herrmann, T. Hoffmann, Y. Iinuma, M. Jang, M.E. Jenkin, J.L. Jimenez, A. Kiendler-Scharr, W. Maenhaut, G. McFiggans, Th.F. Mentel, A. Monod, A.S.H. Prévôt, J.H. Seinfeld, J.D. Surratt, R. Szmigielski, J. Wildt, Atmos. Chem. Phys. 9 (2009) 5155–5236.
- [8] R.C.de M. Oliveira, G.F. Bauerfeldt, J. Phys. Chem. A 119 (2015) 2802–2812.
- [9] J.R. Aviles Moreno, T.R. Huet, J.J. Lopez Gonzalez, Struct. Chem. 24 (2013) 1163–1170.
- [10] Z. Kisiel, O. Desyatnyk, E. Bialkowska-Jaworska, L. Pyszczółkowski, Phys. Chem. Chem. Phys. 5 (2003) 820–826.
- [11] M.J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian Inc., Wallingford CT, 2009.
- [12] C. Möller, M.S. Plesset, Phys. Rev. 46 (1934) 618–622.
- [13] T.H.J. Dunning, J. Chem. Phys. 90 (1989) 1007–1023.
- [14] A.D. Becke, J. Chem. Phys. 98 (1993) 5648.
- [15] C. Lee, W. Yang, R.G. Parr, Phys. Rev. B 37 (1988) 785.
- [16] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, J. Chem. Phys. 109 (1998) 7764.
- [17] M. Tudorie, L.H. Coudert, T.R. Huet, D. Jegouso, G. Sedes, J. Chem. Phys. 134 (2011) 074314.
- [18] H.M. Pickett, J. Mol. Spectrosc. 148 (1991) 371–377.
- [19] J.K.G. Watson, in: J.R. Durig (Ed.), Vibrational Spectra and Structure, Elsevier, Amsterdam, 1977, pp. 1–89. cv 6.
- [20] P. Thaddeus, L.C. Krisher, J.H.N. Loubster, J. Chem. Phys. 40 (1964) 257.
- [21] A. Carrington, J.M. Brown, Rotational Spectroscopy of Diatomic Molecules, Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [22] Z. Kisiel (Ed.), Demaison et al. (Eds.), Spectroscopy from Space, PROSPE – Programs for ROTational SPectroscopy, Kluwer Academic Publishers, Institute of Physics, Academy of Science, Warsaw, Dordrecht, 2001, pp. 91–106. <-kisiel/prospe.htm" xlink:type="simple" id="ir020">http://www.ifpan.edu.pl/~kisiel/prospe.htm>.
- [23] Z. Kisiel, J. Mol. Spectrosc. 218 (2003) 58–67.
- [24] J. Kraitchman, Am. J. Phys. 21 (1953) 17.
- [25] C.C. Costain, Trans. Am. Crystallogr. Assoc. 2 (1966) 157.
- [26] H.D. Rudolph, J. Demaison, in: J. Demaison, J.E. Boggs, A.G. Császár (Eds.), Equilibrium Molecular Structures: From Spectroscopy to Quantum Chemistry, CRC Press, 2010, pp. 125–158.